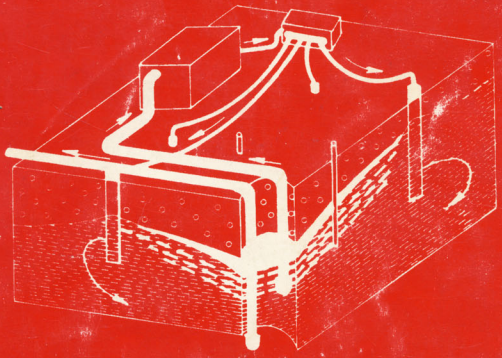
GHEORGHE NEAG

DEPOLUAREA SOLURILOR ȘI APELOR SUBTERANE



CASA CĂRȚII DE ȘTIINȚĂ

Dr. ing. GHEORGHE NEAG

Institutul de Cercetări şi Proiectări Miniere
Cluj-Napoca

DEPOLUAREA SOLURILOR ŞI APELOR SUBTERANE

CASA CĂRŢII DE ŞTIINŢĂ
1997

Dr. ing. Gheorghe Neag
Depoluarea solurilor şi apelor subterane

Referenţi ştiinţifici:
Dr. biolog VASILE OROS – Universitatea de Nord – Baia-Mare
Dr. biolog GABRIEL BĂBUŢ – Universitatea din Petroşani

ISBN 973-9204-70-8

© CASA CĂRŢII DE ŞTIINŢĂ 1997, Cluj-Napoca

Copyright © 1997 by CASA CĂRŢII DE ŞTIINŢĂ. All rights reserved. Printed in Romania. No part of this publication may be reproduced or distributed in any form or by any means, or stored in a data base or retrievial system, without the prior permission of the publisher.

Copyright © 1997 by CASA CĂRŢII DE ŞTIINŢĂ. Toate drepturile rezervate. Tipărit în România. Nici o parte din această lucrare nu poate fi reprodusă sub nici o formă, prin nici un mijloc mecanic sau electronic, sau stocată într-o bază de date fără acordul prealabil, în scris, al editurii.

Fondator: dr. T.A. CODREANU

Director: ing. Mircea TRIFU

Tehnoredactare computerizată: Zanfira POTRA

Desene tehnice: Rodica OLARU

Corectură montaj: Ioan ANDREICA

Tiparul executat la CASA CĂRŢII DE ŞTIINŢĂ
3400 Cluj-Napoca
str. Agricultorilor 20/26
Tel: 092-237-947
Fax: 064-162151

CUPRINS

Prefață 5

1. Soluri și ape subterane 9

1.1. Sistemul sol - apă subterană 9

1.2. Compoziția solului 10

1.3. Principalele proprietăți ale solului 12

1.4. Definirea apelor subterane 20

1.5. Caracteristicile hidrogeologice ale stratelor acvifere subterane 22

1.6. Importanța solurilor și apelor subterane 24

2. Poluarea solurilor și apelor subterane 26

2.1. Definirea poluării și poluanților 26

2.2. Principalele cauze și forme ale poluării 26

2.3. Proprietățile de bază ale unor poluanți 34

2.3.1. Proprietățile poluanților organici 34

2.3.2. Proprietățile poluanților anorganici 38

2.4. Migrarea poluanților 45

2.4.1. Migrarea poluanților în zona nesaturată 45

2.4.2. Migrarea poluanților în zona saturată 48

2.4.3. Exemple tipice de migrare a poluanților 50

2.5. Efectele negative ale poluării 54

2.5.1. Efectele negative ale poluării fizice 54

2.5.2. Efectele negative ale poluării chimice 56

2.5.3. Efectele negative ale poluării biologice 62

2.6. Aspecte ale poluării solurilor și apelor subterane în România 63

2.6.1. Contextul poluării 63

2.6.2. Poluarea solurilor 64

2.6.3. Poluarea apelor subterane 67

3. Prevenirea poluării solurilor și apelor subterane 70

3.1. Norme de calitate a solurilor și apelor subterane 70

3.1.1. Norme românești 70

3.1.2. Norme internaționale 78

3.2. Măsuri reglementare și aplicativ - comportamentale privind prevenirea poluării solurilor și apelor subterane 84

3.2.1. Prevenirea poluării domestice 84

3.2.2. Prevenirea poluării industriale 85

3.2.3. Prevenirea poluării agricole 86

3.2.4. Prevenirea poluării generate de transport 87

3.3. Prevenirea poluării captărilor de apă subterană 87

4. Etapele premergătoare aplicării tehnologiilor de depoluare a solurilor și a apelor subterane 93

4.1. Terminologie și metodologie 93

4.2. Diagnosticul poluării 94

4.2.1. Obiective și conținut 94

4.2.2. Ancheta documentară 98

4.2.3. Studiul de teren 98

4.3. Evaluarea riscului 107
4.3.1. Definire şi obiective 107
4.3.2. Metode de evaluare a riscului 108
4.3.3. Comparaţie între evaluarea riscului şi normele de calitate 113
4.4. Alegerea unei filiere adecvate de depoluare 114
4.4.1. Abordarea alegerii 114
4.4.2. Criterii tehnice 116
4.4.3. Criterii economice 117
5. Metode de depoluare a solurilor şi a apelor subterane 122
5.1. Clasificare şi principii generale 122
5.1.1. Clasificare bazată pe criteriul locului de aplicare 122
5.1.2. Clasificare funcţie de principiile tehnice de depoluare 123
5.2. Metode fizice de imobilizare a poluanţilor 123
5.2.1. Etanşarea 124
5.2.2. Blocarea hidraulică 129
5.2.3. Stabilizarea şi inertarea 130
5.3. Metode fizice de extracţie a poluanţilor 134
5.3.1. Excavarea 134
5.3.2. Pomparea 134
5.3.3. Spălarea 142
5.3.4. Flotaţia 150
5.3.5. Extracţia poluanţilor cu ajutorul curenţilor de aer 152
5.3.6. Extracţia electrocinetică 170
5.4. Metode chimice 173
5.4.1. Extracţia chimică 174
5.4.2. Oxidarea 177
5.4.3. Reducerea 178
5.4.4. Declorurarea 180
5.4.5. Precipitarea 181
5.5. Metode termice 183
5.5.1. Incinerarea 184
5.5.2. Desorbţia termică 190
5.5.3. Vitrificarea 191
5.6. Metode biologice 192
5.6.1. Bioreactorul 200
5.6.2. Biodegradarea în vrac 205
5.6.3. Biodegradarea in situ 210
5.6.4. Bioventingul şi biospargingul 214
5.6.5. Biolixivierea 215
5.6.6. Bioacumularea 217
5.6.7. Metoda zonelor umede 219
Bibliografie 223

PREFAȚĂ

Se spune adesea că protecția mediului înconjurător a devenit în zilele noastre o modă, la care aderă mediile de informare în masă, politicienii, cercetătorii și în cele din urmă cetățenii de rând. Dincolo însă de folosirea acestui subiect ca fard modern, sperăm totuși într-o conștientizare a riscurilor și pericolelor generate de poluare la acest sfârșit de mileniu.

De cca. 3,5 miliarde ani, sistemul bio-geologic al Terrei a produs cantități enorme de biomasă, fără a compromite echilibrul natural al planetei, această menținându-se prin transformarea "deșeurilor" organice în zăcăminte de combustibili fosili (petrol, cărbune etc.).

Din nefericire, industrializarea necontrolată din ultimele 15 decenii a rupt acest echilibru natural, prin contaminarea mediului înconjurător cu substanțe toxice. Ecosistemele au suferit grave transformări, iar omul, autorul primar al acestui dezechilibru, se simte amenințat de efectele negative ale propriei creații. Departe de a face o pledoarie pentru renunțarea la viața modernă și reîntoarcerea la epoca de piatră, specialiștii în protecția mediului au tras de mult semnalul de alarmă asupra riscurilor generate de poluare. Soluția de remediere acceptată și reglementată de forurile internaționale este simplă și tranșantă: oprirea poluării mediului prin luarea unor măsuri de protecție adecvate fiecărui caz în parte și trecerea la măsuri de depoluare a zonelor contaminate de predecesorii noștri. Cheia problemei stă totuși în aplicarea acestui principiu logic și corect.

Deocamdată, constatăm cu neliniște că omul continuă, prin activitățile sale, să polueze mediul înconjurător, iar acțiunile de prevenire a poluării și de combatere a acesteia se dovedesc insuficiente.

Din considerente politice, legislative și administrative, primele măsuri de depoluare s-au aplicat fără a se evalua prioritățile de depoluare. S-a acționat astfel asupra surselor de poluare "vizibile", încercându-se suprimarea fluxului de praf și noxe degajate în atmosferă, precum și epurarea unor ape de suprafață contaminate cu suspensii solide și substanțe chimice.

Într-o asemenea conjunctură, este de la sine înțeles că solul și apele subterane poluate au fost ignorate, în acest caz poluarea fiind puțin evidentă pentru privirea umană.

Primele semnale de alarmă privind efectele deosebit de grave ale poluării solului și apelor subterane asupra sănătății publice au fost trase prin două evenimente sinistre petrecute în Statele Unite ale Americii și în Olanda.

Astfel, în anul 1978 în SUA s-a instaurat starea de urgență pentru zona Love Canal, unde mai multe locuințe și o școală au fost construite pe un vechi depozit de deșeuri chimice acoperite cu pământ. Ca urmare a precipitațiilor, aceste deșeuri au fost mobilizate spre pânza freatică și spre suprafața solului, afectând prin maladii grave, marea majoritate a locuitorilor instalați în zonă.

În Olanda, la Lekkerkerk, un cartier de 268 de locuințe a fost evacuat în anul 1980 ca urmare a identificării în sol a unui depozit necontrolat de produse chimice, ce a generat maladii incurabile.

Deși aceste evenimente și altele care au urmat, au fost mediatizate, demonstrându-se pericolul și riscul poluării solurilor și apelor subterane, se vede că memoria umană este subiectiv - selectivă, deoarece nu rare sunt cazurile în

care se afirmă şi astăzi că "pământul suportă orice".

Astfel, în domeniul sumbru al anecdoticului se înscriu metodele de depoluare deosebit de originale practicate de unele întreprinderi industriale, metode care constau în acoperirea cu pământ a zonei poluate, conform principiului fals şi profund dăunător: ceea ce nu se vede, nu există.

În majoritatea cazurilor aceste atitudini se datorează ignoranţei. Într-adevăr, puţine lucruri s-au scris în ţara noastră despre depoluarea solurilor şi apelor subterane, iar lucrările din străinătate destinate acestei teme sunt relativ recente.

Această oportunitate este exploatată de lucrarea de faţă, care oferă într-o manieră structurală originală, elementele tehnice definitorii ale depoluării solurilor şi apelor subterane. Prin apariţia acestei lucrări, prima de acest fel realizată la noi în ţară, se acoperă un important gol în literatura noastră de specialitate.

La baza întocmirii lucrării stau cele mai noi materiale bibliografice din literatura tehnico-ştiinţifică de specialitate, precum şi experienţa acumulată de autor în cadrul Institutului de Cercetări şi Proiectări Miniere Cluj-Napoca şi în Franţa, la Centrul de Studii Superioare pentru Securitate şi Mediu - Alès.

Lucrarea debutează cu prezentarea sistemului natural sol-apă subterană, care este analizat şi caracterizat prin prisma elementelor de legătură reciprocă, cu raportare la acele caracteristici care prezintă importanţă pentru prevenirea şi combaterea poluării.

Se evidenţiază în continuare, principalele cauze şi forme ale poluării solurilor şi apelor subterane, proprietăţile poluanţilor, aspectele negative ale poluării, mecanismul poluării, precum şi aspectele esenţiale ale poluării solurilor şi apelor subterane în România.

Prevenirea poluării solurilor şi apelor subterane prin instituirea unor norme adecvate de calitate, prin măsuri pertinente de conduită preventivă şi prin dimensionarea corectă a zonelor de protecţie a captărilor de apă subterană, constituie un capitol distinct al lucrării, care se sprijină pe dictonul potrivit căruia e mult mai bine să previi decât să tratezi. Abordarea corespunzătoare a procesului de depoluare impune parcurgerea unor etape premergătoare indispensabile: diagnosticul poluării, evaluarea riscului şi alegerea, pe baza unor criterii tehnico-economice valide, a filierei optime de depoluare.

Cel mai important spaţiu de lucrare este afectat prezentării metodelor de depoluare, care cuprind patru categorii distincte: metode fizice, metode chimice, metode termice şi metode biologice.

***Metodele fizice** sunt tratate în două grupe, diferenţiate funcţie de principiul curativ aplicat:*

- *metode bazate pe imobilizarea fizică a poluanţilor în mediul contaminat, fie prin izolare (etanşare, blocare hidraulică), fie prin stabilizare sau inertare;*
- *metode bazate pe extracţia fizică a poluanţilor din mediul contaminat, concretizate prin excavare, pompare, spălare, flotaţie, extracţie de gaze sub vid (venting), injecţie de aer cu presiune (sparging, hidroşoc, geoşoc, U.V.B., stripping), extracţie electrocinetică, etc.*

***Metodele chimice** sunt aplicate pentru separarea, distrugerea sau transformarea poluanţilor în forme mai puţin nocive, în urma unor reacţii chimice specifice. Din această categorie sunt prezentate extracţia chimică, oxidarea,*

reducerea, declorurarea şi precipitarea.

***Metodele termice** au ca principiu de bază distrugerea, extragerea sau imobilizarea poluanţilor prin supunerea materialului contaminat la temperaturi ridicate.*

Incinerarea, desorbţia termică şi vitrificarea mediului contaminat sunt principalele metode termice dezvoltate în lucrarea de faţă.

***Metodele biologice** de decontaminare a solurilor şi apelor subterane sunt tratate insistându-se mai mult pe biodegradarea poluanţilor sub acţiunea microorganismelor (bioreactorul, biodegradarea în vrac, biodegradarea in situ, bioventringul, biospargingul), fără a ignora însă metodele de biolixiviere şi bioacumulare a poluanţilor.*

Pentru fiecare caz în parte sunt explicate principiul metodei, performanţele tehnice, avantajele şi inconvenientele aplicării. Descrierea metodelor de depoluare este însoţită frecvent de exemple aplicative concrete, care dau lucrării un caracter practic.

Prin nivelul, conţinutul şi structura sa, lucrarea reprezintă un veritabil manual pentru profesorii şi studenţii din învăţământul superior de profil, constituie un îndreptar de specialitate indispensabil cadrelor tehnice din domeniul protecţiei mediului şi este, în acelaşi timp, o importantă sursă de informare şi documentare pentru toţi cei interesaţi să-şi protejeze sănătatea trăind într-un mediu curat.

*În pofida acestor calităţi confirmate de specialiştii în domeniu, cartea de faţă nu ar fi văzut lumina tiparului fără sponsorizarea promptă, integrală şi necondiţionată, acordată de **Dl. ing. Neculai Oanea, directorul general al S.C. MINDO S.A. Dorohoi.** Domniei sale îi datorez, în cea mai mare parte, şi formarea mea profesională în Franţa, ca expert internaţional în securitate industrială şi în protecţia mediului. Pentru toate acestea, îi mulţumesc din tot sufletul şi îl asigur de întreaga mea recunoştinţă.*

Mulţumesc, de asemenea, colegelor mele, d-nei Rodica Olaru, pentru execuţia desenelor tehnice, şi d-nei Zanfira Potra, pentru tehnoredactarea computerizată a lucrării.

Cluj – Napoca, noiembrie 1997 *AUTORUL*

1. SOLURI ŞI APE SUBTERANE

1.1. SISTEMUL SOL - APĂ SUBTERANĂ

Abordarea separată a poluării - depoluării solurilor, pe de o parte, şi a apelor subterane, pe de altă parte, ar fi incorectă şi limitativă, datorită legăturilor extrem de strânse existente între aceste două componente ale mediului înconjurător.

In figura 1.1.1. este evidenţiată schematic configuraţia mediului subteran.

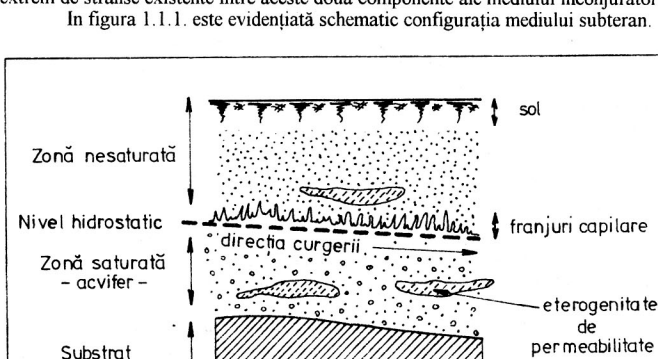


Fig. 1.1.1. Configuraţia mediului subteran

Scheletul mediului subteran este format dintr-o mare varietate de minerale şi roci de dimensiuni granulometrice diferite, prevăzute cu pori, care prin interconectare permit circulaţia apei.

De la suprafaţa solului spre profunzime putem distinge:

- **zona nesaturată,** unde porii sunt umpluţi parţial cu apă, parţial cu aer, fapt ce permite coexistenţa la acest nivel a fazelor solidă, lichidă şi gazoasă. Lichidele ajunse printr-un anume concurs de împrejurări în zona nesaturată se vor deplasa preponderent după o componentă verticală descendentă. Solul reprezintă partea superioară a zonei nesaturate în care au loc procese biologice.
- **zona saturată,** unde porii sunt umpluţi în totalitate cu apă iar componenta dominantă de curgere a lichidelor ajunse la acest nivel, coincide cu

direcția de curgere a apei subterane. Zona saturată sau acviferul comportă două faze distincte: *o fază solidă, imobilă*, formată din rocile magazin și o *fază lichidă, mobilă*, care este apa subterană.

Linia de demarcație dintre zona nesaturată și zona saturată este trasată de către nivelul hidrostatic. Deasupra nivelului hidrostatic se află franjul capilar sau zona capilară, în care apa este absorbită în pori datorită fenomenului de capilaritate.

Substratul sau culcușul acviferelor este format din roci impermeabile. Dispunerea spațială a substratului determină direcția și viteza de curgere a apei subterane.

Urmărind configurația fizică a mediului subteran, realizăm că prezența poluării într-o anume zonă generează riscuri importante la nivelul întregului sistem.

Astfel, dacă solul este supus agresiunii unui poluant, întotdeauna vom fi îngrijorați de soarta straturilor acvifere subterane care riscă să fie deopotrivă contaminate prin transferul poluantului de la suprafața solului spre adâncime. In mod reciproc, dacă un acvifer este contaminat cu o substanță toxică, care pătrunde în profunzime printr-un foraj, de cele mai multe ori, în timp, se ajunge și la contaminarea solului prin vaporizarea și ascensiunea capilară a apei poluate. Chiar dacă astfel de conexiuni sunt evidente între toate componentele mediului înconjurător (acesta reprezentând un tot unitar complex), solul și apa subterană formează un sistem fizic și relațional care se remarcă distinct în structura mediului înconjurător.

Din această cauză, metodele de depoluare aplicate în prezent în lume, vizează ansamblul sistemului sol - apă subterană. Aceste metode reprezintă de obicei, o combinație pertinentă de tehnici compatibile de depoluare a solului și apei subterane sau, mai nou, o singură tehnică, capabilă să asigure atât depoluarea solului cât și a apelor subterane.

Pentru o mai bună înțelegere a sistemului sol - apă subterană în contextul poluare - depoluare, în cele ce urmează sunt prezentate câteva detalii clarificatoare despre cele două componente ale acestui important sistem natural.

1.2. COMPOZIȚIA SOLULUI

Sub denumirea de sol se înțelege stratul dinamic de la partea superioară a scoarței terestre în care se desfășoară fără întrerupere procese biologice, fiind în permanență sub acțiunea materiei vii: *microfloră, floră, microfaună* și *faună*.

In figura 1.2.1. este redată schematic compoziția medie a solului [8], evidențiindu-se faptul că acesta este alcătuit dintr-o fază solidă (constituienți minerali și organici), o fază lichidă (soluția solului) și o fază gazoasă (aer + CO_2).

Prin acțiunea reciprocă dintre aceste componente, rezultă un mediu care favorizează dezvoltarea proceselor biologice. Spre exemplu, un hectar de teren cuprinde în pășunile superficiale ale solului peste 1000 kg organisme, iar un hectar de pășune 35 kg de bacterii, 1100 kg de ciuperci microscopice, 55 kg de alge, 345 kg de protozoare, 45 kg de miriapode, 10 kg de insecte și 100 kg de viermi [32].

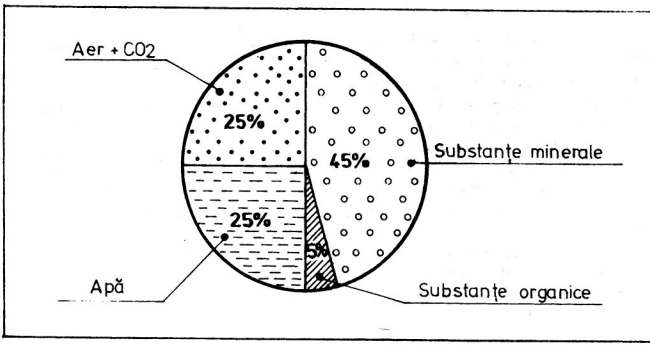


Fig. 1.2.1. Schema alcătuirii solului

Compoziția mineralogică a solului [41] este în general foarte diversificată, cuprinzând de obicei minerale din grupa silicaților, oxizilor și hidroxizilor, minerale dispuse preponderent pe clase granulometrice distincte. Astfel, fracțiile ceva mai grosiere sunt reprezentate în general, prin: cuarț, feldspat, mice și calcită.

Fracția fină din soluri este reprezentată printr-un amestec de minerale argiloase (caolinit, montmorillonit, illit, vermiculit, clorit) precum și din silice, carbonați, oxizi, hidroxizi, etc.

Constituenții organici cuprind diferite fracțiuni ale materiei organice din sol, inclusiv suibstanțele organice humice și nehumice. Pot fi identificate astfel:

- **fracțiunile organice vii,** constituite din microorganismele solului, fauna solului și rădăcinile plantelor, toate acestea reprezentând biomasa solului;
- **fracțiunile organice moarte**, care cuprind organisme moarte în curs de descompunere, diferite substanțe organice cu greutate moleculară foarte diversă și substanțe humice. Acestea din urmă constituie cea mai mare parte a materiei orrganice din sol. Substanțele organice nehumice nu sunt specifice solului, ci corespund familiilor chimice întâlnite în alte medii: glucide, proteine, lipide, acizi organici, etc.

Constituienții organo-minerali din sol sunt reprezentați de complecșii organici cu ioni metalici (Cu^{++}, Fe^{++}, Mn^{++}, etc.) și de asociațiile care se formează între argilele și substanțele organice humice și nehumice.

Compoziția chimică a solului este extrem de diversificată, în sol găsindu-se practic toate substanțele chimice cunoscute. Contactul solului cu atmosfera, hidrosfera și biosfera favorizează trecerea elementelor chimice și a mineralelor din sol în aer, dar mai ales în apă și în vegetale.

Prin urmare, excesul sau carența solului în anumite elemente chimice sau minerale, determină excesul sau carenta acestor elemente în apă și în alimentele vegetale.

1.3. PRINCIPALELE PROPRIETĂŢI ALE SOLULUI

Compoziţia şi modul de dispunere a elementelor componente ale solului determină o serie de calităţi sau proprietăţi care influenţează reţinerea şi migrarea poluanţilor, sugerând în acelaşi timp şi posibilităţile de depoluare. In continuare sunt redate principalele proprietăţi fizice, chimice şi biologice ale solurilor, proprietăţi care trebuie cunoscute în vederea aplicării unei metode adecvate de depoluare.

Textura sau alcătuirea granulometrică a solului indică proporţia în care diferite fracţiuni granulometrice intră în alcătuirea solului. Textura constituie o proprietate relativ stabilă, caracteristică diferitelor tipuri de sol, care la rândul ei influenţează în mare măsură celelalte proprietăţi fizice precum şi proprietăţile hidrofizice.

In mod curent, textura unui sol este exprimată prin conţinutul masic procentual de argilă, praf, nisip, pietriş şi bolovăniş. Limitele dimensionale ale acestor componente sunt redate în tabelul 1.3.1.

Tabelul 1.3.1. Gama texturală a solurilor

Nr.crt	Fracţiuni componente	Limite dimensionale ale fracţiunilor componente [mm]
1	Argilă	0 ÷ 0.002
2	Praf	0.002 ÷ 0.02
3	Nisip fin	0.02 ÷ 0.20
4	Nisip mijlociu	0.2 ÷ 0.5
5	Nisip grosier	0.5 ÷ 2
6	Pietriş	2 ÷ 20
7	Bolovăniş	20 ÷ 200

De obicei, la definirea texturii unui sol se iau în considerare numai ponderea argilei (pelitului), prafului (aleuritului) şi nisipului (psamitului).

Utilizând ponderea acestor fracţiuni principale se pot construi diagrame ternare sectorizate care permit încadrarea unui anume sol studiat în una din grupele marcate în figura 1.3.1.

Totuşi cea mai reală oglindă a texturii unui sol este curba sa granulometrică, construită pe baza analizelor granulometrice de laborator. In figura 1.3.2 sunt redate curbele granulometrice tip, pentru anumite categorii de sol.

Deosebit de important din punct de vedere practic este cunoaşterea variaţiei texturii pe profil.

De exemplu, prezenţa unui strat impermeabil în profilul de sol, influenţează atât viteza de infiltrare a apei şi poluanţilor cât şi capacitatea de reţinere a stratului superior, capacitate care creşte în mod simţitor.

Structura solului reprezintă proprietatea acestuia de a se desface în agregate (fragmente) de diferite forme şi mărimi la o anumită umiditate, sub acţiunea unei forţe moderate [35].

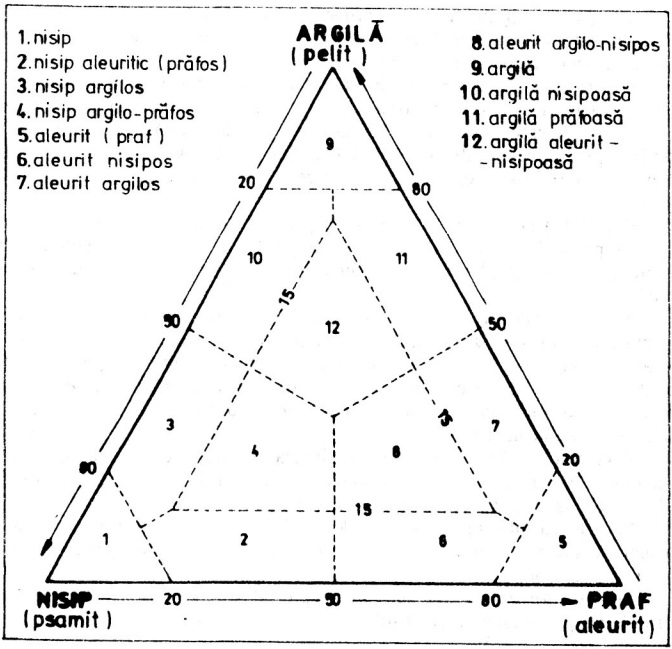


Fig. 1.3.1. Diagrama ternară a diferitelor tipuri de sol

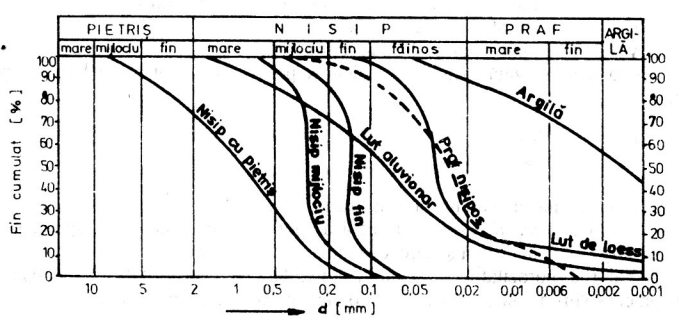


Fig. 1.3.2. Curbele granulometrice tip pentru anumite categorii de sol

Structura, respectiv forma, mărimea şi modul de aranjare a agregatelor structurale, determină în mod direct porozitatea solului şi indirect viteza de pătrundere a apei, aerului şi poluanţilor în sol.

Uneori, substanţele organice din sol, precum şi compuşii de fier, aluminiu şi calciu "cimentează" fracţiunile nisipoase, prăfoase şi argiloase în "formaţiuni" stabile numite agregate structurale. Pe solurile structurale se întâlnesc atât pori largi (necapilari) prin care sub influenţa gravitaţiei, apa şi poluanţii se infiltrează în sol, cât şi pori capilari, în interiorul agregatelor care asigură reţinerea apei şi poluanţilor de către sol.

Densitatea aparentă a solului, ρ_a, reprezintă masa unităţii de volum, care include atât particulele individuale cât şi spaţiul porilor. Ea se calculează cu raportul dintre masa solului complet uscat şi volumul total de probă recoltată în structură naturală.

Acest indicator redă deci, informaţii despre starea de afânare sau de compactare a unui sol. Densitatea aparentă medie a solului este de 1.3 g/cm^3. Densităţi aparente mai ridicate rezultă în urma compactării solului sau în cazul unor conţinuturi ridicate de nisip. Spre deosebire de densitatea aparentă, **densitatea solului,** ρ_s, reprezintă numai densitatea părţii solide a solului. Valoarea medie a densităţii solului este de 2.65 g/cm^3.

Porozitatea solului reprezintă totalitatea spaţiior libere dintre agregate şi din interiorul agregatelor de sol. Porii capilari au diametrul cuprins între 10 μ şi 50 μ şi determină, aşa cum s-a arătat, reţinerea apei şi poluanţilor.

Porozitatea influenţează viteza de infiltraţie a fluidelor şi capacitatea de înmagazinare a acestora în sol. In continuare sunt prezentate principalele tipuri de porozitate a solurilor:

a) Porozitatea absolută sau totală reprezintă raportul dintre volumul total al porilor din sol şi volumul total al solului:

$$n = \frac{V_p}{V_t} \cdot 100 = \frac{V_p}{V_s + V_p} \cdot 100 \quad ,$$

unde: n - este porozitatea absolută sau totală, [%];

V_p - volumul total de pori (intercomunicanţi şi izolaţi), [m^3];

V_t - volumul total al solului, [cm^3];

V_s - volumul părţii solide din sol, [cm^3].

Cea mai utilizată metodă de calcul a porozităţii absolute se bazează pe relaţia:

$$n = 100\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_s}\right) \ [\%], \qquad \text{în care}$$

ρ_a şi ρ_s, sunt densitatea aparentă şi densitatea solului, în [g/cm^3].

b) Porozitatea drenantă este dată de porii mai mari de 50 μ, spaţiu prin care se scurge excesul de apă şi care, de regulă este ocupat de aer.

Valorile porozităţii totale şi a porozităţii drenante (tab.1.3.2.) pentru principalele soluri din ţara noastră sunt corelate cu conţinutul de materie organică şi argilă, precum şi cu gradul de tasare.

Tabelul 1.3.2. Valori orientative ale porozității pentru principalele soluri agricole din România

Nr. crt	Soluri	Valori medii pe adâncimea de 0 ÷100 cm [%]	
		Porozitatea absolută	Porozitatea drenantă
0	1	2	3
1	Soluri bălane	50÷54	20÷26
2	Cernoziomuri	49÷53	17÷23
3	Cernoziomuri freatic umede	48÷52	15÷21
4	Cernoziomuri cambice	47÷51	14÷20
5	Cernoziomuri argiloiluviale	46÷50	15÷19
6	Soluri cenușii	44÷48	12÷18
7	Soluri brun-roșcate	44÷48	10÷16
8	Soluri brune luvice și luvisoluri albice (soluri podzolite și podzolice argiloiluviale)*	48 - 52	6-12 1 - 7
9	Vertisoluri și soluri vertice	42÷46	7-13
10	Psamosoluri și alte soluri nisipoase	48÷52	32÷38
11	Soluri gleice	44-48	26÷36
12	Soloneţuri*	55÷65	3÷9 1-7
		45÷49 42÷46	-
13	Soluri aluviale și lăcovişti drenate cu textură:		
	a) grosieră	-	23÷33
	b) mijlocie	48÷52	12÷25
	c) fină	48÷52	9÷19
14	Soluri aluviale și lăcovişti apă freatică în profil cu textură:		
	a) grosieră	48÷52	23÷33
	b) mijlocie	46 - 50	14÷24
	c) fină	48÷52	12÷22

* Adâncimea: $\frac{0 \div 50cm}{50 \div 100cm}$

c) Porozitatea efectivă, n_e, reprezintă raportul dintre volumul porilor legați între ei prin canale (intercomunicanți) și volumul total al solului.

d) Porozitatea dinamică se obține scăzând din porozitatea efectivă volumul de pori interconectanți prin care nu poate avea loc totuși curgerea fluidelor datorită valorilor reduse ale permeabilității.

In general, se poate aprecia că porozitatea diferă de la un sol la altul în funcție de natura și mărimea particulelor primare solide, prezența și natura materiei organice, textură, condiții de drenaj și activitatea biologică.

De exemplu, orizontul superior al solurilor nisipoase are o porozitate de 35÷50 %, în timp ce la solurile argiloase porozitatea este de 40÷60 % sau chiar mai mult. Unele orizonturi compacte din sol pot avea o porozitate de numai 10 %

Condițiile normale de aerație în sol se realizează când aerul ocupă cel puțin 25÷30 % din porozitatea totală. Pe de altă parte, porozitatea totală de 50 %, cu un raport de 1:1 între porii capilari și necapilari este favorabilă atât reținerii cât și circulației fluidelor (lichide și gaze, inclusiv poluante) în sol.

Permeabilitatea este proprietatea solurilor de a permite circulația fluidelor printre golurile particulelor solide.

Conform legii lui Darcy, viteza de pătrundere și trecere a apei prin solurile saturate cu apă se exprimă cu relația:

$v = K_f \cdot I$, în care v este viteza medie de curgere a apei, numită "viteză de filtrație" în [m/s], K_f este coeficientul de filtrație în [m/s] iar I este gradientul hidraulic, exprimat prin raportul dintre diferența de nivel (ΔH) și lungimea (L) a coloanei de sol prin care trece apa.

Pentru solurile saturate neacoperite cu un strat de apă, se consideră permeabilitatea egală cu coeficientul de filtrație K_f.

In tabelul 1.3.3. este redată permeabilitatea pentru apă, precum și principalele grupe de permeabilitate în care se încadrează componenții granulometrici de bază ai solurilor.

Tabelul 1.3.3. Permeabilitatea solurilor

Nr. crt	Tipul componentului	Permeabilitatea K_f [m/s]	Clasă de permeabilitate
1	Argilă 0 ÷ 0.002 mm	$< 10^{-9}$	• soluri impermeabile
2	Praf 0.002÷0.02 mm	$< 10^{-7}$	• soluri foarte puțin permeabile
3	Nisip fin 0.02÷0.2 mm	$< 10^{-4}$	• soluri puțin permeabile
4	Nisip mijlociu 0.2÷0.5 mm	$< 10^{-3}$	• soluri cu o permeabilitate satisfăcătoare
5	Nisip grosier 0.5÷2 mm	$< 10^{-2}$	• soluri permeabile
6	Pietriș 2÷20 mm	< 1	• soluri cu o permeabilitate bună
7	Bolovăniș 20÷200 mm	< 10	• soluri foarte permeabile

Pătrunderea apei prin solurile nesaturate de apă se numește infiltrație. Se impune menționca că permeabilitatea pentru apă este influențată de valoarea porozității totale, de dimensiunile și cantitatea porilor, elemente care la rândul lor

depind de textura şi structura solului. Permeabilitatea solurilor lutoase şi argiloase se micşorează în procesul de umezire, pe seama gonflării particulelor fine şi pe seama distrugerii agregatelor structurale.

Permeabilitate pentru aer a solului depinde de mărimea porilor şi nu de volumul total al acestora. În acest sens, solurile formate din particule mari ca pietrişul şi nisipul, sunt foarte permeabile pentru aer, deşi porozitatea lor este redusă. În figura 1.3.3. este redată corelaţia existentă între granulometria unui sol şi permeabilitatea sa la aer [25].

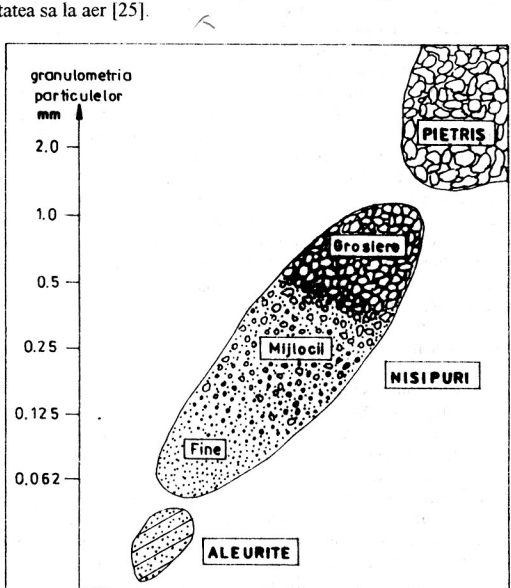


Fig. 1.3.3. Graficul corelării dintre granulometria unui sol şi permeabilitatea sa la aer

Este cunoscut faptul că procesele biologice din sol sunt influenţate pozitiv de creşterea cantităţii de aer din sol. Deci, cu cât solul conţine o cantitate mai mare

de aer, cu atât salubritatea acestuia, determinată de intensitatea proceselor biologice, este mai mare. Cantitatea de aer din sol depinde într-o mare măsură de presiunea atmosferică, precum şi de cantitatea şi mişcarea apei subterane.

Ca urmare a descompunerii substanţelor organice în sol, calitatea aerului teluric este diferită de cea a aerului atmosferic, procentul de oxigen fiind mai scăzut iar cel de bioxid de carbon mai ridicat. La aceste gaze se mai pot adăuga amoniacul, hidrogenul sulfurat, metanul, etc. Cu cât compoziţia aerului teluric este mai apropiată de cea a aerului atmosferic, cu atât solul este mai curat. De altfel, între aerul teluric şi aerul atmosferic este un permanent schimb, determinat mai ales de temperatura de la suprafaţa solului [9].

Reţinerea lichidelor în sol reprezintă o proprietate complexă a solului, datorată forţelor de adsorbţie, forţelor capilare şi presiunii osmatice. Forţa de adsorbţie se stabileşte la contactul lichid - particulă de sol şi se datorează energiei libere de suprafaţă (valenţe reziduale) a particulelor de sol, precum şi proprietăţilor de adsorbţie a lichidelor. Cantitatea de lichid adsorbită creşte direct proporţional cu suprafaţa specifică a materialului din care este format solul.

Suprafaţa desfăşurată a unui gram de argilă ajunge la 976 m^2, faţă de 1.4 m^2 a unui gram de nisip, fapt ce explică cantităţile mari de lichid reţinute de solurile argiloase în comparaţie cu cele nisipoase. Forţa de adsorbţie are valori de mii de atmosfere însă acţionează pe distanţe extrem de mici (10^{-8} mm).

Forţele capilare acţionează în solurile parţial saturate cu lichid, ca rezultat al tensiunii superficiale (deficitul de presiune) ce se manifestă la limita de separare aer - lichid din interiorul porilor solului, sub meniscurile concave.

In solurile care conţin săruri solubile, la reţinerea lichidelor mai participă şi potenţialul osmatic.

Forţa de sucţiune sau de reţinere a lichidelor de către particulele de sol depinde de intensitatea forţelor de interacţiune dintre sol şi lichid. Sucţiunea datorată părţii solide a solului poartă denumirea de **sucţiune matricială,** cea datorată presiunii osmatice a soluţiei solului se numeşte **sucţiune osmatică** iar suma acestora reprezintă ***sucţiunea totală.***

Forţa de sucţiune totală depinde de cantitatea de lichid din sol, de textura solului şi de conţinutul în săruri al soluţiei solului. La acelaşi conţinut de lichid, sucţiunea va fi mai mare pe solurile argiloase, decât pe cele nisipoase iar la aceeaşi textură şi la acelaşi conţinut de lichid, sucţiunea creşte odată cu conţinutul de săruri.

Forţa de sucţiune poate fi definită prin presiunea cu care lichidul este reţinut de sol sau prin forţa necesară a fi aplicată pe 1 cm^2 pentru a extrage 1 g lichid. Această forţă poate fi exprimată în centimetri coloană de apă sau mercur, în atmosfere, etc.

Temperatura solului este dependentă atât de structura mecanică, cât şi de natura şi compoziţia chimică a solului [29]. Principalele surse de căldură ale solului sunt căldura solară, căldura provenită de la masa incandescentă din centrul pământului şi căldura degajată de procesele biochimice exogene, care se petrec în sol. Se ştie că solul este în general rău conducător de căldură. Solurile cu granule fine şi umede se încălzesc greu, dar se şi răcesc greu, ele înmagazinând căldura. Din contră, solurile cu granule mari sau compacte au o conductibilitate termică mai mare, ele se încălzesc repede dar îşi pierd uşor căldura înmagazinată. Un rol important în captarea şi păstrarea căldurii în sol este deţinut de culoarea acestuia.

Astfel, solurile deschise la culoare (nisipul) reflectă o mare cantitate de radiații solare, pe când solurile închise la culoare (cernoziomul) reţin radiațiile calorice şi sunt mult mai favorabile dezvoltării proceselor biologice în sol.

Datorită conductibilității sale termice reduse, solul înregistrează cu întârziere variațiile temperaturii atmosferice, atât cele diurne cât şi cele sezoniere.

Temperatura solului joacă un rol important în desfăşurarea proceselor biologice şi biochimice care se petrec în sol, ca şi în întreţinerea vieţii diverselor organisme şi microorganisme. Acestea pot avea atât un important rol sanogen în autopurificarea solului, cât şi patogen, în transmiterea diverselor maladii epidermice.

pH-ul solului, indică valoarea acidității sau alcalinității solului. Această valoare depinde, în special, de schimbul de ioni cu coloizii minerali şi organici, şi de prezenţa carbonaţilor de Ca, Na etc. Reacţia pH variază în cazul solurilor de la 3.5 (extrem acid) până la 11 (extrem alcalin). Incovenientul solurilor acide rezidă în apariţia conţinuturilor toxice de aluminiu solubil (mobil) şi în activităţi microbiene mult mai reduse. Cu cât un sol este mai acid, cu atât este mai ridicată absorbţia metalelor grele (mai ales a cadmiului) în plante. Pe de altă parte, solurile puternic alcaline se caracterizează prin mobilitatea redusă a microelementelor şi a metalelor grele, cu excepţia molibdenului. Pe astfel de soluri, fierul, zincul, manganul şi fosforul pot să se găsească în cantităţi insuficiente. De asemenea, când există prea mult sodiu schimbabil, pH-ul este ridicat. Acesta poate fi îndepărtat prin schimb de cationi.

Capacitatea mare de schimb cationic conferă solului rezistenţă mare la schimbări de pH şi cationi, respectiv capacitate mare de tamponare. De fapt, puterea de tamponare a solului se datorează coloizilor din componenţa sa [41].

Activitatea biologică a solului este determinată de fauna şi microorganismelor din sol. Este surprinzător să constatăm că numărul bacteriilor poate să ajungă la 7-8 miliarde la un gram de sol productiv, în care totalitatea organismelor vii pot să ajungă la 11 ÷ 12 tone/hectar [41]. Rolul activ al faunei din sol se evidenţiază prin fragmentarea fină a vegetalelor, prin afânarea şi aerarea solului, ca urmare a executării unor galerii de circulaţie şi într-o măsură mai mică, prin participarea la formarea humusului.

Microorganismele din sol (protozoare, alge, ciuperci, actinomicete, bacterii) exercită o acţiune multiplă asupra solului, distingându-se în special activitatea enzimatică (care influenţează evoluţia tuturor elementelor din sol) şi activitatea simbiotică.

Deşi unele organisme vii s-au dovedit dăunătoare pentru fertilitatea şi productivitatea solului, marea majoritate a organismelor vii din sol au o acţiune generală pozitivă.

De exemplu, macrofauna aerează şi structurează solul. Bacteriile autotrofe sintetizează hrana din materiale anorganice şi pot converti oxidul de carbon otrăvitor în bioxid de carbon folositor sau în gaz metan, pot nitrifica amoniul în nitraţi şi pot reduce excesul de nitraţi în azot inert. Bacteriile heterotrofe şi actinomicetele distrug materia organică, inclusiv poluanţi organici. Microorganismele pot descompune erbicidele, fungicidele, insecticidele şi alte substanţe chimice aplicate voluntar sau ajunse accidental în sol.

1.4. DEFINIREA APELOR SUBTERANE

După locul în care se găseşte apa în natură, se poate vorbi despre ape atmosferice, ape de suprafaţă şi ape subterane, între acestea existând o legătură strânsă datorită succesiunii într-o anumită ordine a fenomenelor naturale cunoscute, de evaporare ,cu formare a vaporilor atmosferici, condensare cu precipitare şi infiltraţie. In figura 1.4.1. este prezentată schema circuitului apei în natură.

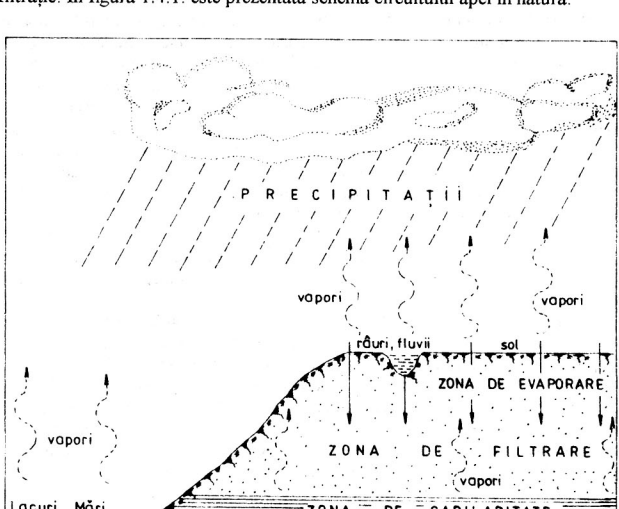


Fig. 1.4.1. Circuitul apei în natură

Precipitaţiile atmosferice şi apele de suprafaţă infiltrate în sol, împreună cu apele provenite din condensarea vaporilor din subsol şi cu apele capilare formează în masa rocilor permeabile acumulări cunoscute sub numele de *ape subterane* sau *sisteme acvifere subterane*. Apa care se acumulează în roci ocupă porii acestora formând rezerve sau strate de apă subterană.

Stratul acvifer reprezintă unitatea cea mai elementară a scării hidrogeologice, caracterizându-se printr-o compoziţie litologică omogenă şi prin limite apropiate ale valorii porozităţii şi permeabilităţii.

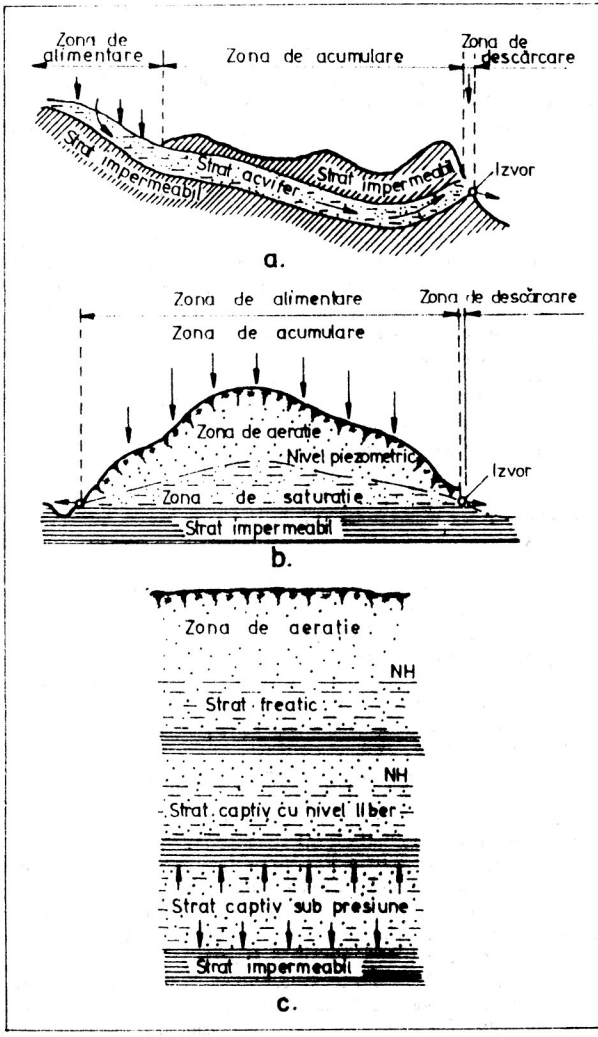


Fig. 1.4.2. Strate acvifere

Spațial, stratul acvifer este delimitat în culcuș și acoperiș de plane de stratificație care îl separă de roci cu proprietăți și compoziție diferite. Grosimea stratului acvifer are variații mici în raport cu întinderea sa pe orizontală [13].

La un strat acvifer se pot deosebi trei zone (fig. 1.4.2. a):

- zona de alimentare, situată la cotele cele mai înalte ale stratului acvifer și care vine în contact cu sursa de alimentare (precipitații, ape curgătoare etc.);
- zona de dezvoltare sau acumulare, ce reprezintă zona de extindere a stratelor acvifere;
- zona de drenare (descărcare), situată de obicei la cotele inferioare ale stratului acvifer, care este marcată prin izvoare ce apar la suprafața terenului sau subacvatic.

Aceste zone se individualizează numai în cazul stratelor acvifere captive; la cele freatice, zona de alimentare corespunde cu cea de dezvoltare (fig. 1.4.2. b).

Funcție de modul de așezare și condițiile hidrogeologice de acumulare, se deosebesc două tipuri principale de strate acvifere: freatice și de adâncime (captive). Stratul acvifer freatic este considerat primul strat acvifer cu nivel liber al apelor, întâlnit de la suprafața terenului.

Spre deosebire de stratele freatice, stratele acvifere de adâncime se află între două strate impermeabile, iar zona lor de alimentare se află la distanță mare față de zona de acumulare și la cote frecvent mai ridicate. Aceste strate, numite și captive, au în general apă sub presiune și debit relativ constant (fig. 1.4.2. c).

1.5. CARACTERISTICILE HIDROGEOLOGICE ALE STRATELOR ACVIFERE SUBTERANE

Comportarea apei în roci depinde de caracteristicile hidrogeologice ale acestora și anume: compoziție granulometrică, capacitate de înmagazinare și de cedare a apei (porozitate, permeabilitate) etc.

Compoziția granulometrică se referă la conținutul în fracțiuni, pe dimensiuni, al granulelor ce constituie roca acviferă. Având la dispoziție analiza granulometrică a rocilor acvifere, se pot determina gradul de uniformitate al granulelor și diametrul efectiv al granulei eficace, folosit la determinarea coeficientului de permeabilitate a rocilor acvifere.

Capacitatea de înmagazinare și de cedare a apei subterane de către o rocă coezivă sau necoezivă depinde de volumul porilor și de mărimea acestora. Porozitatea și dimensiunile porilor sunt în funcție de diametrul și forma granulelor, de modul lor de dispunere în rocă și de gradul de îndesare.

Dimensiunile porilor sau golurilor din rocile acvifere influențează condițiile de curgere a apelor subterane. În goluri mari, apa se supune legilor gravitației, iar mișcarea ei are un caracter turbulent, pe când în golurile mici mișcarea este laminară. În cazul rocilor fisurate, circulația apei subterane depinde de forma și dimensiunile fisurilor precum și de legăturile dintre ele. Un mare interes practic prezintă porozitatea efectivă sau eficace ce corespunde capacității de cedare a apei de către roci, reprezentând ponderea totală a golurilor prin care apa se poate deplasa sub acțiunea gravitației. Din punct de vedere al permeabilității, prin care se înțelege proprietatea rocilor de a lăsa apa să circule prin porii și fisurile lor, rocile se împart

în trei categorii:

- **roci acvifere,** care sunt roci poroase, cu pori supracapilari (d > 0.508 mm), prin care apa circulă uşor şi se supune legilor hidrodinamice (pietrişuri, nisipuri, gresii, conglomerate slab cimentate etc.);
- **roci acviclude,** care sunt roci cu pori capilari (0.0002 mm < d < 0.508 mm) şi subcapilari (d < 0.0002 mm), prin care apa nu poate circula decât foarte încet şi numai sub presiune (argile, marne etc.);
- **roci acvifuge,** care sunt roci compacte, permeabile numai prin fisuri, ca de exemplu rocile magmatice, metamorfice şi rocile sedimentare compacte, fisurate.

Apele subterane circulă prin roci poroase şi permeabile: nisipuri, pietrişuri etc. Rocile impermeabile (argile marne, gresii compacte etc.) separă orizonturile acvifere cu care ele alternează. Stratul permeabil este alcătuit deci, din roci granulare, din roci compacte fisurate, sau din roci care prezintă fenomene de carst. Condiţia formării unui strat acvifer este legată de existenţa unui strat impermeabil, care să constituie patul stratului permeabil.

Permeabilitatea rocilor acvifere se apreciază prin coeficientul de filtraţie K_f şi prin coeficientul de permeabilitate K_p, legătura dintre aceştia, fiind dată prin expresia:

$$K_f = K_p \frac{\gamma_a}{\mu} \quad [m/s],$$ unde γ_a şi μ reprezintă greutatea specifică şi vâscozitatea dinamică a apei.

Capacitatea de înmagazinare reprezintă deci, proprietatea unei roci de a cantona în golurile sale o anumită cantitate de apă. Prin diferenţa dintre capacitatea totală de înmagazinare şi capacitatea de înmagazinare capilară, se exprimă capacitatea de cedare a apei de către rocile saturate sub influenţa forţei de gravitaţie.

Procesul de curgere a apelor subterane constă în deplasarea lor de la zona de alimentare către zona de drenare. In continuare, sunt redate principalele elemente hidrodinamice ale procesului de curgere.

Suprafaţa piezometrică (sau nivelul piezometric) a unui orizont acvifer este suprafaţa reală sau imaginară, la care presiunea apei este egală cu presiunea atmosferică.

Nivelul hidrostatic, reprezintă nivelul natural al oglinzii apei într-un foraj. Nivelul hidrostatic se măsoară faţă de un reper, care poate fi nivelul mării, suprafaţa terestră sau patul impermeabil.

Înălţimea stratului de apă reprezintă distanţa de la stratul impermeabil de bază până la nivelul hidrostatic. Această înălţime variază paralel cu variaţia nivelului hidrostatic.

Direcţia curentului subteran este indicată de perpendiculara pe curbele de nivel ale apei subterane, găsindu-se de cele mai multe ori într-un plan paralel cu stratul impermeabil.

Gradientul de presiune (panta apei subterane) este reprezentat de raportul dintre diferenţa nivelurilor hidrostatice a două puncte situate pe direcţia curentului subteran (exprimată în metri coloană de apă) şi distanţa dintre ele:

$$I = \frac{H_1 - H_2}{L} = \frac{\Delta H}{L}$$

Debitul stratului acvifer se poate determina cu relația:

$$Q = K_f \cdot I \cdot a \cdot l \ [m^3/s]$$

în care: K_f este coeficientul de filtrație [m/s];
I - panta apei subterane sau gradientul de presiune;
a - grosimea stratului acvifer, [m];
l - lățimea stratului acvifer [m].

Viteza reală efectivă a apei subterane, ce corespunde cu viteza măsurată în teren, este dată de relația:

$$v_e = \frac{Q}{S \cdot n_e} = \frac{K_f \cdot I}{n_e} = \frac{v}{n_e} \qquad [m/s],$$

unde, în afară de parametrii explicați anterior, avem:

S - secțiunea transversală totală a acviferului, $S = a \cdot l$, $[m^2]$;

v - viteza aparentă, obținută prin raportarea debitului la toată suprafața secțiunii de rocă, care cuprinde atât porii (golurile) cât și scheletul mineral.

n_e - porozitatea efectivă, ce reprezintă raportul dintre volumul totalității porilor legați între ei prin canale și volumul brut al rocii acvifere.

1.6. IMPORTANȚA SOLURILOR ȘI APELOR SUBTERANE

Viața și sănătatea populației terestre este strâns legată de sistemul natural sol-apă subterană.

Să nu uităm că solul este factorul principal în asigurarea hranei oamenilor, animalelor și plantelor. Pe lângă faptul că solul satisface în general cerințele umane privind hrana, îmbrăcămintea și lemnul, nevoile moderne ale societății actuale fac din sol suportul de bază pentru clădiri, șosele, bazine de acumulare, spații de agrement, depozite de deșeuri menajere și industriale etc. Solicitările de teren pentru activitățile social-economice au dus la scăderea suprafeței arabile în Europa. Din această cauză au fost luate măsuri de creștere continuă a productivității solurilor, măsuri ce au avut de multe ori consecințe ecologice nedorite.

Deosebit de importantă pentru menținerea echilibrului ecologic este capacitatea solului de a forma un tampon contra diverșilor poluanți agresivi, ca și contra agenților patogeni și dăunătorilor de natură vegetală.

De asemenea, este important de menționat că activitatea proprie a solului depinde de energia primită de la soare prin intermediul covorului vegetal. Plantele agricole folosesc mai puțin de 1 % din radiația solară fiziologic activă, restul energiei solare este acumulată în humus, care devine un acumulator global și distribuitor al energiei obținute prin fotosinteză [41].

Energia furnizată de sol lumii vii și societății umane nu se poate înlocui cu nimic altceva, fapt ce evidențiază importanța deosebită a solului ca resursă energetică reînnoibilă.

În ceea ce priveşte apele subterane, acestea reprezintă faza cea mai stabilă şi mai extinsă a apelor dulci terestre, fiind una din cele mai importante resurse de apă potabilă utilizate în lume. În fiecare an sunt extrase din subsol circa 600 - 700 miliarde de m^3 de apă, volum ce reprezintă cel puţin o cincime din întreaga cantitate de apă folosită de către om [16]. În afara folosirii apei subterane pentru consum, ca apă potabilă, această importantă resursă naturală este utilizată masiv în irigaţii şi în diferite sectoare industriale.

În ţara noastră, apele subterane sunt utilizate pentru asigurarea consumului zilnic de apă potabilă şi menajeră, atât în mediul urban (circa 45 % din necesar), cât mai ales în mediul rural, unde această resursă asigură aproximativ 95 % din necesar [46].

În comparaţie cu apele de suprafaţă apele subterane prezintă adesea următoarele avantaje:

- caracter extensiv şi accesibilitate pentru utilizatorii dispensaţi, mai ales pentru cei din mediul rural;
- resurse garantabile, cu excepţia acviferelor carstice, în toate anotimpurile;
- constanţă de temperatură şi calitate;
- costuri de captare şi tratare foarte mici, uneori chiar nule;
- protecţie bună împotriva poluanţilor antrenaţi de precipitaţii sau deversaţi accidental pe sol; evoluţia poluării fiind mult mai lentă.

Ca dezavantaj, se poate menţiona faptul că apele subterane contaminate cu diferiţi poluanţi se depoluează mult mai dificil decât apele de suprafaţă, datorită accesibilităţii reduse la acvifere.

În pofida importanţei deosebite a solurilor şi apelor subterane, oamenii se lasă în general amăgiţi de ideea potrivit căreia aceste două componente ale mediului înconjurător ar fi invulnerabile la poluare, posedând suficiente mijloace de autoprotejare.

Vom vedea în capitolul următor că, în realitate, calitatea solurilor şi apelor subterane suferă mutaţii negative importante ca urmare a contaminării cu poluanţi, mutaţii ce conduc în final la reducerea sau îngrădirea domeniilor de utilizare prezentate anterior, precum şi la atingerea sănătăţii umane.

2. POLUAREA SOLURILOR ŞI APELOR SUBTERANE

2.1. DEFINIREA POLUĂRII ŞI POLUANŢILOR

Înţelegem prin **poluare** introducerea directă sau indirectă în mediul înconjurător, prin activitate umană, a unor substanţe sau energii succeptibile de a contribui sau de a cauza:

- un pericol potenţial pentru sănătatea omului;
- deteriorarea resurselor biologice, a ecosistemelor sau a bunurilor materiale;
- un obstacol în calea utilizării legitime a mediului.

Din această definiţie decurge în mod firesc cea a **poluantului**, prin care se înţelege orice substanţă solidă, lichidă, sub forma gazoasă sau de vapori, sau orice formă de energie (radiaţie electromagnetică, ionizantă, termică, fonică sau vibraţii) care, introdusă în mediu, modifică echilibrul natural al constituienţilor acestuia, putând să aducă daune organismelor vii, bunurilor materiale şi utilizării legitime a mediului.

Spre deosebire de **poluare**, noţiunea de **degradare** sau **deteriorare**, semnifică întreaga gamă de fenomene şi procese dăunătoare mediului, fiind mult mai extinsă şi mai cuprinzătoare. Ţinând seama de elementele definitorii ale noţiunilor enunţate, în lucrarea de faţă nu au fost considerate ca forme de poluare eroziunea solului, scufundările şi alunecările de teren, excavarea solului, erupţiile vulcanice etc., acestea încadrându-se pertinent în sfera mai largă a noţiunii de degradare sau deteriorare a mediului.

2.2. PRINCIPALELE CAUZE ŞI FORME ALE POLUĂRII

După cum s-a arătat în subcapitolul 1.1., legătura strânsă existentă între soluri şi apele subterane, determină riscuri comune, de acelaşi nivel sau de niveluri diferite, generate în mod obişnuit de aceleaşi surse de poluare. În tabelul 2.2.1 şi în figura 2.2.1 sunt redate principalele forme ale poluării.

Funcţie de natura ei, poluarea solurilor şi apelor subterane înregistrează trei forme distincte:

a) **fizică:** poluare termică (cu ape sau afuenţi calzi sau reci); poluarea radioactivă; poluarea cu materiale minerale sau organice în suspensie;

b) **chimică:** poluare cu substanţe minerale (acizi, baze şi săruri: cloruri, nitraţi, metale grele, săruri radioactive etc.) şi poluare cu substanţe organice naturale şi sintetice. În această ultimă grupă, rolul poluator dominant este deţinut de către substanţele organice sintetice, care numără aproape 80000 de compuşi chimici utilizaţi în mod curent şi a căror rată cifrică de creştere anuală este de cca. 1000.

Tabelul 2.2.1. Principalele cauze şi forme ale poluării

Poluare	Poluare punctiformă sau locală	Poluare lineară	Poluare difuză
Poluare accidentală sau ocazională	• Accidente de transport; • Spargerea unor conducte; • Spargerea unor rezervoare cu produse chimice şi petroliere; • Accidente industriale; • Război, sabotaj.	• Poluarea accidentală a cursurilor de apă aflate în conexiune cu apele subterane; • Poluarea accidentală de-a lungul şoselelor sau căilor ferate.	• Poluarea accidentală masivă a atmosferei şi solului; • Inundaţii; • Ruperea unor baraje.
Poluare permanentă sau cronică	• Deversarea pe sol şi în acvifer a unor efluenţi industriali, inclusiv ape cu temperatură ridicată; • Instalarea unor depozite necontrolate de deşeuri şi sterile; • Funcţionarea defectuoasă, cu pierderi de substanţe nocive, a unor instalaţii sau maşini; • Executarea şi exploatarea defectuoasă a forajelor şi puţurilor de extracţie a apelor subterane.	• Scurgeri necontrolate din canalele reţelei de asanare; • Distrugerea chimică a ierburilor crescute de-a lungul căilor ferate şi şoselelor; • Scurgeri necontrolate din conductele unor instalaţii tehnologice; • Realimentarea acviferelor de către râuri sau canale cu apă poluată; • Pătrunderea apelor marine în acvifere, prin exploatare exagerată.	• Administrarea defectuoasă a îngrăşămintelor agricole; a nămolurilor de la staţiile de epurare; • Deversarea pe sol şi în acvifer a apelor provenite din drenajul agricol; • Poluarea cronică a atmosferei; • Asanarea autonomă a locuinţelor, concepută şi exploatată greşit; • Rezervoare individuale de combustibil pentru locuinţe.

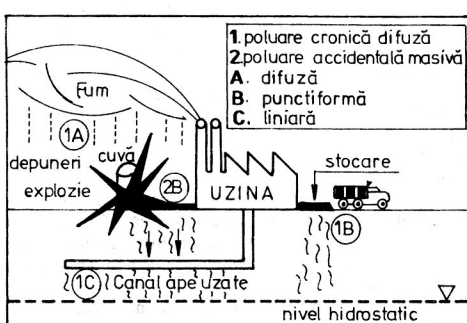


Fig. 2.2.1. Forme de poluare a solurilor şi apelor subterane

Pesticidele şi compuşii organici volatili sunt poluanţii cei mai cunoscuţi pentru soluri şi pentru apele subterane. Solvenţii care conţin alcani şi alchene colorate sunt deosebiţi de toxici pentru organismele vii, având în plus şi proprietatea nefastă de a se dizolva în apă. Dintre cei mai comuni poluanţi ai solurilor şi apelor subterane se remarcă solvenţii industriali uzuali precum tricloretilena şi tetracloretilena.

c) **biologică:** poluarea cu germeni patogeni: microorganisme, viruşi şi bacterii.

După originea sa, poluarea solurilor şi apelor subterane poate fi:

- ⇒ **punctiformă sau locală**, datorată deversării şi depozitării necontrolate a unor substanţe poluatoare, precum şi exploatării defectuoase a instalaţiilor de extracţie a apelor subterane, pe un spaţiu relativ redus;
- ⇒ **lineară,** care se manifestă de-a lungul şoselelor, căilor ferate, cursurilor de apă, canalelor de evacuare a apelor uzate etc.;
- ⇒ **difuză,** care rezultă în urma aplicării îngrăşămintelor şi produselor fitosanitare, prin poluarea masivă a atmosferei etc.

Poluarea poate avea un caracter **permanent** (de exemplu, prin administrarea inadecvată a îngrăşămintelor şi prin depozitarea necontrolată a unor deşeuri), sau **accidental** (de exemplu, prin spargerea unor conducte de transport a hidrocarburilor).

De asemenea, poluarea poate fi **actuală** când aceasta este rezultatul unei activităţi recente sau poate fi **veche** (istorică), dacă datează de mai mulţi ani.

In funcţie de activităţile care generează poluarea solurilor şi apelor subterane, pot fi identificate patru forme principale de poluare (fig. 2.2.2.): *poluare domestică, industrială, agricolă şi prin transport.*

Poluarea domestică este în principal rezultatul deşeurilor solide şi lichide provenite din activitatea domestică ori din activitatea unor unităţi de servicii neracordate la un sistem special de tratare a deşeurilor.

Nominalizăm doar câteva din sursele poluării domestice a solurilor şi apelor subterane:

- racordarea incompletă a locuinţelor la canalizarea urbană şi deci la staţiile de epurare, fapt ce permite antrenarea nitraţilor şi produselor amoniacale din sol în apele subterane;
- neetanşeitatea şi capacitatea insuficientă a reţelei de canalizare având drept consecinţe necolectarea în totalitate sau pierderea unei cantităţi importante de ape uzate în timpul transportului spre staţia de epurare şi deci contaminarea solului şi apelor subterane;
- depozitarea sau administrarea pe sol a nămolurilor provenite de la staţiile de epurare a apelor uzate;
- dirijarea în sol şi în subsol a apelor provenite din precipitaţii, care prin acţiunea lor de spălare şi transport se încarcă adesea cu diferiţi poluanţi: metale (Pb, Ni, Cr, Zn, Cd), săruri, hidrocarburi, azbest, îngrăşăminte, pesticide, produse presărate pe şosele sau staţii de parcare, produse aflate în atmosferă (praf, oxizi de sulf, azot, amoniac, gudroane, acizi etc.).
- depozitarea necontrolată pe sol a deşeurilor menajere;
- scurgerea necontrolată în sol a combustibilului din rezervoare îngropate, precum şi a uleiurilor uzate.

Poluarea industrială poate avea cauze foarte variate, cele mai frecvente fiind legate de depozitele de deşeuri, de apele industriale uzate şi de redepunerile din atmosferă.

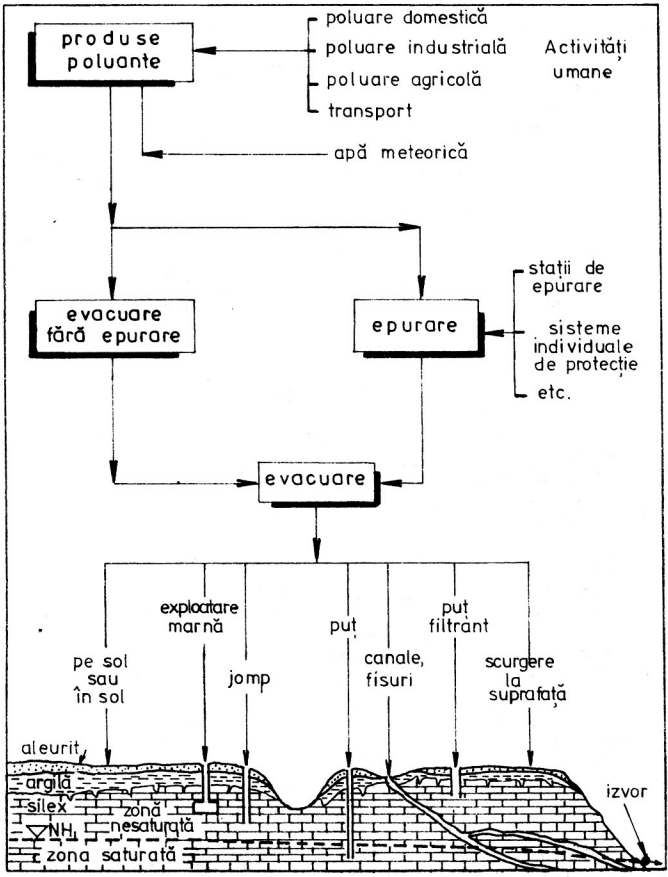


Fig. 2.2.2. Exemplu de poluare a solurilor şi apelor subterane prin activităţi umane

In tabelul 2.2.2 sunt redate, pe ramuri industriale, principalele substanțe care poluează, în general, solurile și apele subterane.

Tabelul 2.2.2. Principalii poluanți industriali

Nr crt	Industria	Principalele substanțe susceptibile de a polua solurile și apele subterane
1.	**Industria extractivă** a) extragerea petrolului și a gazelor naturale	• petrol brut, gaze naturale, noroaie de foraj, materiale de cimentare
	b) extragerea sării geme în soluție și recristalizarea ei	• saramură (NaCl în soluție) și fluid izolant (produse petroliere), vapori salini și praf de sare
	c) extragerea și prepararea substanțelor minerale utile metalifere, nemetalifere și cărbuni	• minerale și roci sterile; ape uzate de la mină și de la preparare, impurificate cu minerale și metale grele, acizi, baze, reactivi de flotație, de cianurație, de amalgamare și de floculare (agenți tensioactivi, cianuri, mercur, poliacrilamidă)
	d) extragerea și prelucrarea de minerale radioactive	• ape de mină radioactive, nămoluri radioactive, minerale și roci radioactive
2	**Metalurgia feroasă** a) siderurgie	• suspensii minerale, cărbune, cenușă, cianuri, fenoli, ape acide
	b) cocserie	• fenoli, cianuri, amoniu
	c) construcții de mașini	• cianuri, fenoli, petrol, ape alcaline
3.	**Metalurgia neferoasă** (Pb, Cu, Zn, Ca, Ni etc.)	• suspensii minerale, uleiuri, cianuri, acizi, metale grele, fluor
4.	**Chimie anorganică** (clor, sodă, acizi, pesticide anorganice)	• acizi, baze, metale grele
5.	**Chimie organică** a) cauciuc	• fenoli
	b) polimeri	• fenoli, acizi, mercur
	c) detergenți	• acizi, detergenți
	d) prelucrarea petrolului	• petrol, fenoli, crezoli, mercaptani, acizi, sulfuri, săruri minerale
	e) coloranți,pesticide organice	• metale grele, reziduuri
6.	**Materiale de construcții**	• ciment, azbest, suspensii minerale, acizi, baze, carburanți
7.	**Centrale termo și atomo-electrice**	• ape calde, cenușii și zguri
8.	**Diverse** a) topitorie, țesături	• ape alcaline, carburanți
	b) viscoză	• acizi, baze, sulfuri, săruri
	c) pielărie	• tanin, crom, azotați, amoniac, acizi, baze
	d) celuloză, hârtie, mobilă	• suspensii, fibre, sulfați, sulfiți, fenoli, săruri
	e) alimentară (spirt, zahăr, carne, pește)	• suspensii, alcaloizi vegetali, microorganisme, paraziți etc.

De obicei, poluarea solurilor şi apelor subterane se face prin transferul poluanţilor, sub acţiunea precipitaţiilor de la suprafaţa solului spre profunzime.

Există însă şi cazuri, din păcate destul de frecvente, când prin acţiuni iresponsabile faţă de mediu, se îngroapă în sol, fără nici o protecţie, deşeuri chimice şi farmaceutice deosebit de toxice. Aceste acţiuni clandestine sunt condamnate de legislaţia internaţională referitoare la protecţia mediului înconjurător. In mod paradoxal însă, legislaţia SUA permite eliminarea deşeurilor lichide toxice (acizi, pesticide, sulfaţi, fenoli, metale în soluţie etc.) prin injecţia acestora în subsol la adâncimi de 1000 ÷1500 m/In prezent, 60 % din toate deşeurile toxice eliminate legal în SUA (circa 280 Mt/an, din care două treimi sunt reprezentate de compuşi chimici) sunt injectate sub presiune în subsol, utilizând peste o sută de mii de foraje şi puţuri. Din cantitatea totală de deşeuri injectate în subsolul SUA, 50 % provine din industria chimică, 20 % din industria petrochimică, 10 % de la spitale iar restul de 20 % provine de la alte industrii, dintre care cea mai importantă este industria extractivă (petrol, cărbune, metale).

Efectele negative ale injecţiei de deşeuri toxice în subsol se manifestă în special prin:

- ⇒ contaminarea acviferelor de profunzime;
- ⇒ creşterea porozităţii şi permeabilităţii rocilor îmbibate cu deşeuri lichide, fapt ce facilitează migrarea poluanţilor;
- ⇒ crearea unor fisuri şi falii artificiale care pot conduce la dizlocarea terenului şi chiar la seisme provocate.

Depozitarea gazelor naturale şi artificiale în subteran în vederea creării de rezerve sigure, practică răspândită în toată lumea, poate să aducă de asemenea prejudicii mediului înconjurător, în special apelor subterane, dacă nu este corect executată şi exploatată.

O altă activitate industrială care poate să afecteze indirect caracteristicile apelor subterane este extracţia nisipurilor şi pietrişurilor în balastiere. Prin înlăturarea solului vegetal şi a rocilor sedimentare situate în acoperişul acviferelor se înlătură de fapt cuvertura filtrantă de protecţie a apelor subterane. Lipsite de această protecţie, apele subterane devin vulnerabile la poluarea accidentală sau cronică. Pe de altă parte, extracţia nisipului şi pietrişului din albia activă a unui râu atrage după sine coborârea nivelului apei atât la suprafaţă cât şi în acviferul de legătură, locul apei fiind ocupat de aer. In acest fel chimismul apelor subterane se poate modifica prin mobilizarea fierului şi manganului.

- **Poluarea agricolă** este adesea o poluare difuză şi se datorează în mare măsură utilizării neraţionale în agricultură a unor substanţe chimice de sinteză pentru obţinerea unor cantităţi superioare de produse agro-alimentare. Este vorba de îngrăşăminte şi fitohormoni (tabelul 2.2.3), precum şi de pesticide (tabelul 2.2.4).

Astfel, s-a demonstrat faptul că numai o parte din produsele chimice administrate pe soluri, sunt total biodegradabile. De exemplu, compuşii cu plumb sau mercur (organometalici) ca şi sărurile acidului arsenic se descompun greu şi au tendinţa de a se depozita persistent în sol. In mod similar, produsele organo-clorurate de tip DDT, HCH, lindan, eldrin şi altele, se descompun cu mare dificultate, fapt pentru care sunt considerate substanţe cu mare remanenţă în sol. Cercetările întreprinse pe culturi cu îngrăşăminte chimice au evidenţiat o creştere importantă a conţinutului de nitraţi în unele vegetale (morcov, sfeclă, ceapă, salată, ţelină, cartofi). Concentrarea nitraţilor a fost demonstrată şi în organismul animalelor şi oamenilor care au consumat produse vegetale tratate.

Tabelul 2.2.3. Principalele îngrăşăminte chimice şi fitohormoni sintetici cu potenţial de poluare

Nr. crt.	Ingrăşăminte chimice şi fitohormoni sintetici	
	Denumire	**Formulă chimică**
A	**Ingrăşăminte cu azot**	
1	Amoniac anhidru	NH_3
2	Sulfat de amoniu	$(NH_4)SO_4$
3	Azotat de sodiu	$Na\ NO_3$
4	Azotat de calciu	$Ca(NO_3)_2$
5	Azotat de amoniu	NH_4NO_3
6	Nitrocalcamoniu	$2NH_4NO_3CaCO_3$
7	Ureea	$CO(NH_2)_2$
8	Apă amoniacală	$NH_3 + NH_4OH$
9	Amoniacaţi	$NH_3 + NH_4OH + NO_3 + NH_2$
B	**Ingrăşăminte cu fosfor**	
10	Fosfaţi naturali	$Ca_3(PO_4)_2 + 2\ Ca_5\ (PO_4)_3$
11	Făină de oase	$Ca_3(PO_4)_2$
12	Precipitat	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
13	Superfosfat simplu	$Ca(H_2PO_4) + CaSO_4$
14	Superfosfat concentrat	$Ca(H_2PO_4)_2$
15	Polifosfaţi	$[Ca(PO_3)_2]n$
C.	**Ingrăşăminte de potasiu**	
16	Silvinit	$KCl \cdot NaCl$
17	Carnalit	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$
18	Cainit	$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$
19	Polihalit	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot CaSO_4$
20	Clorură de potasiu	KCl
21	Sarea potasică	KCl + alte săruri
22	Sulfat de potasiu	K_2SO_4
D.	**Ingrăşăminte complexe şi mixte**	
23	Fosfaţi de amoniu	$NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2PO_4$
24	Amofos	$NH_4H_2PO_4 + NH_4NO_3 + CO(NH_2)_2$
25	Nitrofosfaţi	$CaHPO_4 + Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(NO_3)_2$
26	Polifosfaţi de amoniu	$(NH_4)_{n+2}PnO_{3n+1}$
27	Fosfat - uree	$CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4$
28	Azotat de K	KNO_3
29	Fosfat de K	KH_2PO_4
30	Metafosfat de K	$[KPO_3]_n$
31	Fosfat de amoniu şi potasiu	$NH_4H_2PO_4$; KH_2PO_4
E.	**Fitohormoni sintetici**	
32	Acetilena	C_2H_2
33	Cycocel	$C_5H_{16}NCl_2$
34	Etilena	C_2H_4
35	Hidrazida maleică	$C_4H_2O_2N_2$
36	Izopropil - fenil carbamat	$C_{10}H_{12}O_2N$

Tabelul 2.2.4. Principalele produse chimice cu potenţial de poluare, utilizate pentru protecţia plantelor (pesticide)

Erbicide	Anticriptogamice (bactericide, fungicide)	Insecticide
♦ Derivaţii halogenaţi ai acizilor alifatici ♦ Amide ♦ Azine (diazine, triazine) ♦ Carbonaţii ce conţin gruparea: $R-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R$ ♦ ♦ Derivaţii carboxilici: $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$ ♦ ♦ Derivaţii phenoxi ♦ $C_6H_5O^-$ ♦ Fenolii C_6H_5OH ♦ Derivaţii benzoici ♦ C_6H_2COOH ♦ Nitroderivaţi -R-NO_2 ♦ Derivaţii benzonitrili ♦ C_6H_5-C≡N ♦ Derivaţii piridinici ♦ C_5H_4N ♦ Derivaţi ai ureei ♦ $OC(NH_2)_2$ ♦ Clorura de potasiu şi sulfatul de magneziu (cainit) ♦ $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ ♦ Sulfatul de fier (calaican) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	◊ Compuşii minerali ai cuprului (sulfatul de cupru, zeama bordeleză, oxiclorura de cupru, oxidul cupros) ◊ Compuşii minerali ai sulfului (sulf măcinat, polisulfura de calciu, polisulfura de bariu) ◊ Compuşii organo-mine-rali ai mercurului (fosfatul de etil mercur, clorura de etil mercur, acetatul de fenil mercur) ◊ Compuşii organo-minerali ai staniului (acetatul de trifenil staniu) ◊ Compuşii organici de sinteză: - aldehide - nitroderivaţi - derivaţi clorobenzoici - derivaţi carbamici - ditiocarbamaţi - derivaţi phtalimidici - derivaţi chinolinici - alte combinaţii organice - produse cu acţiune sistemică; - antibiotice.	• Compuşii minerali ai arseniului(arsenit de Na, acetoarsenit de cupru); • Compuşii minerali ai fluorului (NaF şi Na_2SiF); • Compuşii minerali ai fosforului (fosfura de aluminiu) • Compuşii minerali sulfaţi (sulfura de carbon, hidrogen sulfurat) • Compuşii organo-minerali ai bromului (bromura de metil) • Compuşii organici: - produse de origine vegetală (nicotina, sulfatul de nicotină) - uleiuri minerale şi gudroane - hidrocarburi alifatice - nitroderivaţi - derivaţi organici cloruraţi - hidrocarburi policiclice clorurate - derivaţi carbamici - derivaţi organo-fosforici

In unele cazuri, chiar şi dejecţiile animale, care sunt biodegradabile, pot avea un caracter poluator. Aplicarea lor pe sol în stare proaspătă (nefermentate) sau în doze ce depăşesc cerinţele plantelor, poate duce la contaminarea biologică, la diminuarea permeabilităţii, la scăderea capacităţii de reţinere a apei, la reducerea conţinutului de oxigen în sol, iar în final, la compromiterea fertilităţii solului. In această situaţie, apele provenite din precipitaţii pot vehicula substanţele organice, nitraţii şi agenţii patogeni din dejecţii la apele subterane şi la cele de suprafaţă.

Poluarea agricolă se poate prezenta uneori şi sub formă de poluare accidentală - în cazul stocării şi deversării pe terenuri agricole a carburanţilor, îngrăşămintelor lichide, produselor fitosanitare etc. Pătrunderea poluanţilor în sol şi în apele subterane a fost accelerată în epoca modernă de folosirea necontrolată sau inadecvată a irigaţiilor. Deseori apele provenite din irigaţii sunt drenate spre puţuri sau foraje care fac legătura directă cu pânzele freatice, pe care le contaminează.

Alte forme ale poluării solurilor şi apelor subterane în mediul rural sunt depozitele necontrolate de dejecţii animale sau de produse de vidanjare, cadavre de animale, produse chimice sau farmaceutice perimate etc.

Poluarea prin transport se manifestă de-a lungul căilor de transport şi comunicaţie terestre, navale şi aeriene.

Principalele cauze şi forme ale poluării solurilor şi apelor subterane prin transport sunt enumerate în continuare:

- infiltrarea în sol şi în pânzele freatice a apelor pluviale poluate cu sare, metale, azbest, hidrocarburi etc., spălate de pe căile rutiere;
- tratarea tronsoanelor de cale ferată, a şoselelor şi a malurilor unor râuri cu erbicide sau cu substanţe ignifuge, care pot contamina atât solul cât şi apele subterane;
- rambleul şoselelor sau căilor ferate poate fi uneori format din sterile miniere sau metalurgice, care prin oxidare - levigare pot contamina solul şi apele subterane;
- staţiile de carburant şi şantierele rutiere (staţii de producere a asfaltului, depozite de materiale şi echipament), pot constitui veritabile surse de poluare cu carburanţi, solvenţi clorati etc.;
- deversarea accidentală sau voluntară a unor poluanţi în apele de navigaţie poate avea drept consecinţă poluarea malurilor şi implicit a apelor subterane;
- depunerile unor poluanţi atmosferici rezultaţi în urma transportului aerian;
- spargerea accidentală a conductelor de transport hidraulic pentru hidrocarburi, pentru substanţe chimice în soluţie, pentru apele uzate menajere şi industriale, pentru agenţii de termoficare etc.

2.3. PROPRIETĂŢILE DE BAZĂ ALE UNOR POLUANŢI

2.3.1. Proprietăţile poluanţilor organici

Înţelegerea mecanismului poluării cu substanţe organice şi alegerea celei mai adecvate metode de depoluare sunt de neconceput fără definirea proprietăţilor şi parametrilor de bază ai poluanţilor: solubilitatea, densitatea, vâscozitatea, coeficientul de partiţie octonal/apă, constanta lui Henry, capacitatea de adsorbţie pe cărbune activ şi biodegradabilitatea.

Dintre aceştia, solubilitatea, densitatea, vâscozitatea şi coeficientul de partiţie indică distribuţia probabilă a poluanţilor în apă şi în sol, iar ceilalţi evidenţiază posibilităţile de decontaminare a solurilor şi apelor subterane prin venting, sparging şi stripping (constanta lui Henry), prin adsorbţie pe cărbune activ

(capacitatea de adsorbție pe cărbune activ) și prin tratare biologică (biodegradabilitatea) [3].

Solubilitatea unei substanțe este dată de cantitatea maximă din acea substanță care se poate dizolva în apă la o temperatură specifică. Compușii organici solubili sunt foarte ușor vehiculați de către apă, sunt în mică măsură adsorbiți de către sol și de obicei au un grad ridicat de biodegradabilitate.

Densitatea sau masa unității de volum, considerată în condiții normale, este importantă pentru a afla dacă substanța poluatoare plutește sau nu la suprafața apei subterane.

Vâscozitatea este proprietatea care determină gradul de infiltrație a poluanților în sol, precum și curgerea acestora în acvifer. De vâscozitate depinde, de asemenea, forma și mărimea corpului de impregnare cu poluanți atât a zonei nesaturate, cât și a zonei saturate.

Coeficientul de partiție octanol/apă (K_{ow}) se definește ca raport între concentrația substanței în octanol și în apă. Valorile acestui coeficient merg de la 10^{-3} la 10^{7}. Compușii organici care au un coeficient $K_{ow} < 10$ sunt considerați hidrofili și sunt deci mai solubili în apă, în timp ce compușii cu valori mai ridicate ale coeficientului de partiție sunt hidrofobi. Valoarea acestui parametru evidențiază adsorbția compușilor organici pe sol sau pe sedimente, putând în același timp oferi informații referitoare la solubilitatea și bioconcentrația acestor compuși. În asociație cu conținutul în substanțe organice din sol, coeficientul de partiție octanal/apă, K_{ow}, poate fi utilizat pentru aprecierea cantității de poluant adsorbit de către sol, precum și pentru determinarea factorului de întârziere corespunzător deplasării poluantului în acvifer.

Constanta lui Henry. Pentru soluții neideale, legea lui Henry stabilește că presiunea parțială la echilibru a unei substanțe în aer, deasupra interfeței aer - apă, este proporțională cu concentrația acestei substanțe în apă:

$P_A = H_A \cdot X_A$.

P_A - presiunea parțială a unei substanțe într-un lichid aflat în echilibru cu gazul [atm];

H_A - constanta lui Henry (atm);

X_A - fracția moleculară a unei substanțe în gaz (mol/mol).

In general, cu cât constanta lui Henry, aferentă unui poluant este mai ridicată (> 160), cu atât poluantul este mai volatil și deci poate fi extras cu ușurință prin venting, sparging sau stripping.

Capacitatea de adsorbție pe cărbune activ. Este cunoscut faptul că nu toți compușii organici se adsorb în egală măsură pe cărbunele activ. De exemplu, compușii cu masă moleculară mică și compușii polari nu se adsorb bine pe cărbunele activ. Pentru evaluarea capacității de adsorbție a compușilor organici de către cărbunele activ se utilizează izotermele de adsorbție. Acestea permit evaluarea cantității de cărbune activ necesară pentru adsorbția totală a unei cantități determinate de compus organic.

Biodegradabilitatea poluanților organici se poate realiza în condiții aerobe sau anaerobe , funcție de structura lor moleculară și funcție de condițiile de mediu. După potențialul lor de biodegradare, poluanții organici pot fi clasificați în trei grupe:

- poluanți degradabili (D), care au o capacitate mare de degradare biologică în condiții aerobice variate;

- poluanți persistenți (P), care pot fi degradați, însă cu eforturi mai mari și după un timp mai îndelungat.

- poluanți recalcitranți (R), care nu se pretează la biodegradare.

În tabelul 2.3.1. sunt redate proprietățile a 50 de substanțe organice potențial poluatoare a solurilor și apelor subterane [3].

Tabelul 2.3.1. Proprietățile unor substanțe organice cu potențial de poluare [3]

Nr crt	Substanța organică (poluant)	Solubilitate [mg/l]	Densitate [g/ml]	Coeficient de partiție octanal / apă K_{ow}	Constanta lui Henry H_A [atm]	Capacitate de adsorbție [mg substanță / g carbon] la 500 ppb	Biodegradabilitate
0	1	2	3	4	5	6	7
1	Acenaften	3,42	1,069	$1,0 \cdot 10^4$	5,1	155	D
2	Acetonă	$1 \cdot 10^6$	0,791	$6 \cdot 10$	0	43	D
3	Aroclor 1254	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,5	$1,07 \cdot 10^{-6}$	150	-	P, D
4	Benzen	$1,75 \cdot 10^3$	0,879	$1,3 \cdot 10^2$	230	80	D
5	Benzo(a) piren	$1,2 \cdot 10^{-3}$	1,35	$1,15 \cdot 10^6$	0,1	24,8	P, D
6	Benzo (g, h, i) perilen	$7 \cdot 10^{-4}$	-	$3,24 \cdot 10^6$	0	8,3	P, D
7	Acid benzoic	$2,7 \cdot 10^3$	1,316	$7,4 \cdot 10$	0	40 (pH=3)	D
8	Bromdiclormetan	$4,4 \cdot 10^3$	2,006	$7,6 \cdot 10$	127	5	P, D
9	Bromoform	$3,01 \cdot 10^3$	2,903	$2,5 \cdot 10^2$	35	13,6	P,D
10	Tetraclorură de carbon	$7,57 \cdot 10^2$	1,594	$4,4 \cdot 10^2$	1282	6,2	P, D
11	Clorbenzen	$4,66 \cdot 10^2$	1,106	$6,9 \cdot 10^2$	145	45	D
12	Cloretan	$5,74 \cdot 10^3$	0,903	$3,5 \cdot 10$	34	0,3	D
13	Cloroform	$8,2 \cdot 10^3$	1,49	$9,3 \cdot 10$	171	1,6	P, D
14	2-Clorofenol	$2,9 \cdot 10^4$	1,241	$1,5 \cdot 10$	0,93	38	D
15	p-Diclorbenzen (1,4)	$7,9 \cdot 10$	1,458	$3,9 \cdot 10^3$	104	87,3	P, D
16	1,1-Dicloretan	$5,5 \cdot 10^3$	1,176	$6,2 \cdot 10$	240	1,2	P, D
17	1,2-Dicloretan	$8,52 \cdot 10^3$	1,253	$3,0 \cdot 10$	51	2	P, D
18	1,1-Dicloretilenă	$2,25 \cdot 10^3$	1,250	$6,9 \cdot 10$	1841	3,4	P, D
19	cis-1,2-Dicloertilenă	$3,5 \cdot 10^3$	1,27	5,0	160	9	P, D
20	trans-1,2-Dicloretilenă	$6,3 \cdot 10^3$	1,27	3,0	429	2,2	P, D

0	1	2	3	4	5	6	7
21	Acid diclorofe-noxiacetic	$6,2 \cdot 10^{2}$	1,255	$6,5 \cdot 10^{2}$	10	-	D
22	Ftalat dimetil	$4,32 \cdot 10^{3}$	1,189	$1,3 \cdot 10^{2}$	0	91,2	D
23	2,6- Dinitrotoluen	$1,32 \cdot 10^{3}$	1,283	$1,0 \cdot 10^{2}$	0,2	116	D, P
24	1,4-Dioxan	$4,31 \cdot 10^{5}$	1,034	1,02	0,6	0,5÷1,0	P, R
25	Etilbenzen	$1,52 \cdot 10^{2}$	0,867	$1,4 \cdot 10^{3}$	359	18	D
26	Ftalat bis (2-Etilhexil)	$2,85 \cdot 10^{-1}$	0,9843	$9,5 \cdot 10^{3}$	0	3995	P, D
27	Heptaclor	$1,8 \cdot 10^{-1}$	1,57	$2,51 \cdot 10^{4}$	46	631,5	P, R
28	Hexaclorbenzen	$6 \cdot 10^{-3}$	2,044	$1,7 \cdot 10^{5}$	37,8	42	P, R
29	Hexacloretan	$5 \cdot 10$	2,09	$3,98 \cdot 10^{4}$	138	74,2	D
30	2-Hexanonă	$1,4 \cdot 10^{4}$	0,815	$2,5 \cdot 10$	1,6	<13	D
31	Izoforonă	$1,2 \cdot 10^{4}$	0,921	$5,0 \cdot 10$	0,3	24,4	D
32	Clorură de metilen	$2 \cdot 10^{4}$	1,366	$1,9 \cdot 10$	89	0,8	D
33	Metil Etil Cetonă	$2,68 \cdot 10^{5}$	0,805	1,8	1,16	94	D
34	Metil Naftalină	$2,54 \cdot 10$	1,025	$1,3 \cdot 10^{4}$	3,2	150	D
35	Metil tert-Butil Eter	4,8	0,731	-	196	6,5	-
36	Naftalină	$3,2 \cdot 10$	1,145	$2,8 \cdot 10^{3}$	20	5,6	D
37	Nitrobenzen	$1,9 \cdot 10^{3}$	1,203	$7,1 \cdot 10$	1,2	50,5	D
38	Pentaclorafenol	$1,4 \cdot 10$	1,978	$1,0 \cdot 10^{5}$	0,15	100	P, D
39	Fenol	$9,3 \cdot 10^{4}$	1,071	$2,9 \cdot 10$	0,017	161	D
40	1,1,2,2-Tetraclor-etan	$2,9 \cdot 10^{3}$	1,600	$2,5 \cdot 10^{2}$	21	8,2	P, D
41	Tetracloetilenă	$1,5 \cdot 10^{2}$	1,631	$3,9 \cdot 10^{2}$	1035	34,5	P, D
42	Tetrahidrofuran	$3 \cdot 10^{-1}$	0,888	6,6	2	< 0,5	D
43	Toluen	$5,35 \cdot 10^{2}$	0,866	$1,3 \cdot 10^{2}$	217	50	D
44	1,2,4-Triclorbenzen	$3 \cdot 10$	1,446	$2,0 \cdot 10^{4}$	128	126,6	P, D
45	1,1,1-Tricloretan	$1,5 \cdot 10^{3}$	1,346	$3,2 \cdot 10^{2}$	390	2	P, D
46	1,1,2-Tricloretan	$4,5 \cdot 10^{3}$	1,441	$2,9 \cdot 10^{2}$	41	3,7	P, D
47	Tricloretilenă	$1,1 \cdot 10^{3}$	1,466	$2,4 \cdot 10^{2}$	544	18,2	P, D
48	2,4,6-Triclorfenol	$8 \cdot 10^{2}$	1,490	$7,4 \cdot 10$	0,2	179 (pH=3)	D
49	Clorură de vinil	$2,67 \cdot 10^{3}$	0,908	$2,4 \cdot 10$	355000	urme	P, D
50	0-Xilen	$1,75 \cdot 10^{2}$	0,880	$8,9 \cdot 10^{2}$	266	75	D

Funcție de proprietățile lor, poluanții organici pot fi categorisiți în grupe distincte, conform tabelului 2.3.2.

Tabelul 2.3.2. Tipologia principalilor poluanți organici

Grupe de poluanți	Exemple	Proprietăți comune
Hidrocarburi petroliere curente	- benzină - motorină - combustibil pentru încălzire - carburanți pentru aviație - petrol brut	• mai uşori decât apa • biodegradabili • în general puțin solubili, dar cu solubilitate posibilă a unor fracții • volatili sau deținători a unei fracții volatile • vâscozitate şi adsorbție variabile.
Hidrocarburi grele	- combustibil greu - gudroane de huilă - gudroane de petrol - creozot	• densitate variabilă • biodegradabilitate redusă • solubilitate mică • volatilitate mică • vâscoşi • adsorbție în general ridicată
Hidrocarburi halogenate alifatice	- tricloretilenă - tetracloretilenă - diclormetan - cloroform - bromoform	• densitate ridicată • biodegradabilitate redusă • relativ solubili • volatili • vâscozitate mică • adsorbție în general slabă
Hidrocarburi oxigenate	- glicoli - alcooli - cetone - fenoli - furani - aditivi pentru carburanți	• foarte solubili • biodegradabili • alte proprietăți variabile
Halogenați ciclici	- numeroase pesticide - policlorodifenil (PCB) - pentaclorofenol	• volatilitate redusă • nebiodegradabili sau puțin biodegradabili

2.3.2 Proprietățile poluanților anorganici

Multitudinea poluanților anorganici face dificilă abordarea exhaustivă a proprietăților aferente acestora. Din această cauză ne vom limita doar la o prezentare succintă a proprietăților celor mai importanți poluanți anorganici.

Metalele şi în special metalele grele, au drept caracteristici fizice de bază: masa atomică, densitatea, punctul de topire, punctul de fierbere şi raza metalică.

In tabelul 2.3.3. sunt date valorile acestor caracteristici pentru metalele care pot contamina grav solul şi apele subterane.

Tabelul 2.3.3. Parametrii fizici ai metalelor cu potenţial de poluare

Nr. crt.	Denumirea metalului	Masa atomică	Densitatea g/cm^3	Punctul de topire ^{0}C	Punctul de fierbere ^{0}C	Raza metalică Å
0	1	2	3	4	5	6
1	Crom (Cr)	52.01	7.19	1930	2300	1.27
2	Cobalt (Co)	58.9	8.90	1480	3100	1.25
3	Nichel (Ni)	58.71	8.90	1455	2900	1.24
4	Cupru (Cu)	63.54	8.96	1083	2310	1.28
5	Zinc (Zn)	65.38	7.14	419.4	907	1.38
6	Arsen (As)	299.69	5.727	814 la 36 at	615	2.51
7	Molibden(Mo)	95.94	10.22	2620	4830	1.386
8	Cadmiu (Cd)	112.41	8.642	320.9	767.2	1.54
9	Bariu (Ba)	137.34	3.61	710	1696	2.22
10	Mercur (Hg)	200.59	13.546	-38.9	356.58	1.57
11	Plumb (Pb)	207.19	11.288	327.43	1620	1.80

Comportamentul metalelor în sol şi în acvifere poate fi elucidat prin studiul a trei procese importante: ***adsorbţia, complexarea şi precipitarea***. Funcţie de formele concrete de poluare şi de starea mediului, există cazuri în care unul dintre aceste procese poate să le domine pe celelalte, dar în general ele se produc simultan.

Cunoaşterea acestor procese este importantă pentru a aprecia blocarea eventuală a poluanţilor în sol sau în acvifer sub forma unor compuşi netoxici, ori dimpotrivă, formarea unor noi compuşi cu toxicitate mai ridicată.

Adsorbţia este fenomenul prin care poluanţii ajunşi în sol (în cazul de faţă ionii metalici în soluţie), sunt fixaţi la suprafaţa particulelor solide care intră în compoziţia solului. Energia acestei interacţiuni este rezultatul simultan al forţelor de natură chimică (legături covalente), precum şi al celor de natură fizică (forţe electrostatice).

Adsorbţia selectivă, diferenţiată a metalelor de către sol, datorată atât proprietăţilor solurilor cât şi proprietăţilor metalelor poartă denumirea de ***afinitate***.

In tabelul 2.3.4. este prezentată ordinea afinităţii diferitelor categorii de sol pentru anumite metale cu potenţial de poluare [10]. Prin cercetare s-a demonstrat că există o corelaţie specifică între afinitate şi dimensiunea ionilor.

Tabelul 2.3.4. Ordinea afinităţii metalelor faţă de diferite soluri

Nr. crt.	Componenţi ai solurilor	Ordinea afinităţii	Autorii cercetărilor (referinţe)
1	Caolinit (pH 3.5 ÷6)	Pb>Ca>Cu>Mg>Zn>Cd	Farrah şi Pickering (1977)
2	Caolinit (pH 5.5÷7.5)	Cd>Zn>Ni	Puls şi Bohn (1988)
3	Illit (pH 3.5÷6)	Pb>Cu>Zn>Ca>Cd>Mg	Farrah şi Pickering (1977)
4	Montmorillonit (pH 3.5÷6)	Ca>Pb>Cu>Mg>Cd>Zn	Farrah şi Pickering (1977)
5	Montmorillonit (pH 5.5÷7.5)	Cd=Zn>Ni	Puls şi Bohn (1988)
6	Oxid de aluminiu (amorf)	Cu>Pb>Zn>Cd	Kinniburgh şi al. (1976)
7	Oxid de mangan	Cu>Zn	Murray (1975)
8	Oxid de fier (amorf)	Pb>Cu>Zn>Cd	Benjamin şi Leckie (1981)
9	Goethit	Cu>Pb>Zn>Cd	Forbes şi al. (1974)
10	Acid fulvic (pH 5)	Cu>Pb>Zn	Schnitzer şi Skinner (1967)
11	Acid humic (pH 4÷6)	Cu>Pb>Cd>Zn	Stevenson (1977)
12	Soluri minerale (pH 5 cu substanţe anorganice)	Pb>Cu>Zn>Cd	Elliot şi al. (1986)
13	Soluri minerale (cu 20 ÷ 40 g/kg, substanţe organice)	Pb>Cu>Cd>Zn	Elliot şi al. (1986)

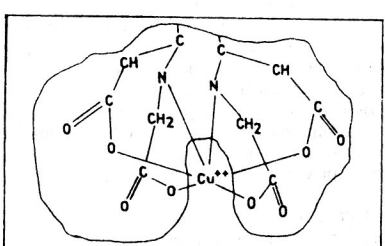


Fig. 2.3.1. Exemplu de complexare între un ion metalic şi o substanţă organică

Complexarea se realizează când un cation metalic interacţionează prin legături covalente cu un anion anorganic (OH^-, Cl^-, SO_4^-, etc.) ori cu un grup organic sau anorganic.

Stabilitatea noilor compuşi obţinuţi creşte cu valoarea pH-ului, datorită ionizării crescute a grupelor funcţionale. După Jones şi Javis (1981), stabilitatea compuşilor metalici grei depinde de natura ionilor

metalici, conform ordinii:

$$Cu^{2+} > Fe^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+}$$

In figura 2.3.1. este dat un exemplu de complexare realizată între un ion metalic şi o substanţă organică.

Precipitarea se produce atunci când metalele aflate în soluţie se depun la interfaţa particulelor solide ale solului, unde se acumulează o nouă substanţă în faza solidă (fig.2.3.2.). Factor principal în reţinerea metalelor grele în sol, precipitarea depinde atât de pH-ul solului şi al apei interstiţiale, cât şi de concentraţia soluţiei în metale.

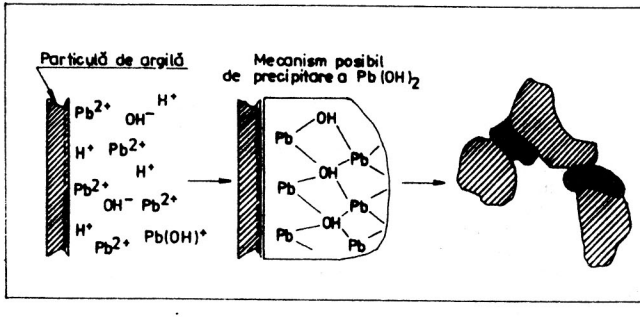


Fig. 2.3.2. Exemplu de precipitare a metalelor grele

Cianurile, recunoscute pentru toxicitatea lor ridicată se diferenţiază unele de altele în special prin solubilitatea lor diferită. Astfel cianurile metalelor alcaline şi alcalino-pământoase sunt solubile în apă. Dimpotrivă, cianurile metalelor grele sunt, în general, insolubile, excepţie făcând cianura mercurică $Hg(CN)_2$, care este o combinaţie covalentă, solubilă.

Soluţiile cianurilor metalelor alcaline conţin ionul CN^- care are reacţii asemănătoare unui ion halogen. Dat fiind caracterul slab acid al acidului cianhidric, cianurile în soluţii apoase sunt stabile numai în domenii de pH puternic alcaline.

In tabelul 2.3.5. sunt date valorile constantelor de disociere pentru câteva cianuri complexe, cu potenţial de poluare [15].

Cianurile complexe ale fierului au în general o stabilitate mare. Deşi ionul hexacianoferit (III), denumit şi fericianură $[Fe(CN)_6]^{3-}$, este mai stabil decât ionul hexacianoferat (II) numit şi ferocianură $[Fe(CN)_6]^{4-}$, constantele lor de stabilitate fiind de 10^{44}, respectiv 10^{37}, echilibrul: $[Fe(CN)_6]^{n} \rightleftarrows Fe^{6-n} + 6CN^-$ este atins mult mai repede în primul caz, decât în al doilea. Astfel, ionul $[Fe(CN)_6]^{4-}$ este mult mai inert şi din această cauză netoxic, spre deosebire de ionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$ deşi valorile constantei de stabilitate ar indica o comportare inversă.

Tabelul 2.3.5. Valoarea constantei de disociere şi concentraţia aproximativă a cianurii libere la diferite concentraţii iniţiale ale complexului cianuric

Nr. crt.	Complexul	Constanta de disociere	Concentraţia iniţială a complexului [mg/l]			
			1	10	100	1000
			Concentraţia de CN^- liber [mg/l]			
1	$Ag(CN)^-_2$	$1 \cdot 10^{-21}$	$1.23 \cdot 10^{-6}$	$2.66 \cdot 10^{-6}$	$5.73 \cdot 10^{-6}$	$12.4 \cdot 10^{-6}$
2	$Cu(CN)^{2-}_3$	$5 \cdot 10^{-28}$	$2.65 \cdot 10^{-4}$	$4.71 \cdot 10^{-4}$	$8.37 \cdot 10^{-4}$	$14.9 \cdot 10^{-4}$
3	$Cd(CN)^{2-}_4$	$1.4 \cdot 10^{-12}$	1.6	1.2	3.16	5.0
4	$Zn(CN)^{2-}_4$	$1.3 \cdot 10^{-17}$	1.04	1.89	2.8	4.7

- **Compuşii azotului,** prezenţi în sol şi în apa subterană sub formă de amoniac NH_3, azotiţi NO^-_2 şi azotaţi NO^-_3, prezintă proprietăţi care le conferă un caracter specific.

Amoniacul constituie o fază intermediară în ciclul complex al azotului. In stadiul său iniţial, amoniacul este un gaz solubil, dar în anumite condiţii ale pH-ului el se transformă fie într-un compus necombinat, fie sub formă ionizată. Densitatea amoniacului este de 0.771 g/cm^3. Agenţii oxidanţi, cum sunt halogenii, anhidrida cromică şi alţii, oxidează amoniacul la azot. Amoniacul se poate combina cu acizii formând săruri de amoniu.

In sol, amoniacul este produs de regulă prin descompunerea substanţelor organice de către bacterii şi ciuperci. Odată format, amoniacul poate fi reţinut de către complexul adsorbativ al solului, poate trece în amoniu în contact cu apa sau poate fi oxidat de bacterii, care-l transformă mai întâi în azotiţi şi apoi în azotaţi.

Azotiţii şi azotaţii metalelor alcaline sunt substanţe uşor solubile în apă.

In soluţie apoasă, atât azotiţii cât şi azotaţii au proprietăţi oxidante.

- **Clorurile** pot fi prezente în sol şi în apa subterană într-o concentraţie mare datorită bunei lor dizolvabilităţi; astfel, dizolvabilitatea clorurii de sodiu la 25^{0}C este de circa 26 %, iar cea a clorurii de calciu, la aceeaşi temperatură, se situează în jurul valorii de 40 %.

- **Substanţele radioactive** sunt acele substanţe care au proprietatea de a emite radiaţii ionizante, adică radiaţii ce ionizează materia asupra căreia acţionează datorită energiilor mari eliberate la locul de acţiune.

Radiaţiile pot fi grupate în trei categorii distincte:

- radiaţii electromagnetice, formate din fotoni (radaţii X, radiaţii gamma), au o putere ridicată de pătrundere şi pot parcurge sute de metri în aer, un zid gros de plumb sau beton poate însă să le oprească;
- radiaţii alfa, formate din câte doi protoni şi doi neutroni (nuclee de heliu), au o putere de pătrundere foarte slabă; în aer înregistrează o deplasare de câţiva cm, putând fi oprite de o foaie simplă de hârtie;
- radiaţii beta, formate din fluxuri de electroni (încărcare negativă), precum şi din fluxuri de protoni şi neutroni, au o putere slabă de pătrundere, putând parcurge câţiva metri în aer; ele pot fi oprite cu o foaie simplă de aluminiu.

In tabelul 2.3.6 sunt date caracteristicile de bază ale principalelor elemente radioactive.

Tabelul 2.3.6. Caracteristicile principalelor elemente radioactive [61]

Z	ELEMENT	Perioada a - ani z - zile h - ore m - minute	ALFA [MeV]	BETA [MeV]	GAMMA [MeV]	X [MeV]
0	1	2	3	4	5	6
0	n 1	10.3 m	-	0.7824	-	-
1	H 3	12.32 a	-	0.01860	-	-
4	Be 7	53.2 z	-	-	0.4776	-
6	C 14	5730 a	-	0.1565	-	-
11	Na 22	2.603 a	-	0.545	1.275	-
11	Na 24	14.96 h	-	1.389	1.369 2.754	- -
19	K 40	$1.26 \cdot 10^9$ a	-	1.312	1.461	-
26	Fe 55	2.73 a	-	-	-	0.006
26	Fe 59	44.51 z	-	0.273 0.475	1.099 1.292	- -
27	Co 58	70.86 z	-	-	0.8108	-
27	Co 60	5.271 a	-	0.315	1.173 1.333	- -
36	Kr 85	10.71 a	-	0.15	0.5140	-
38	Sr 90	28.15 a	-	0.546	-	-
43	Tc 99	6.01 h	-	-	0.1405 0.1426	0.02
53	I 125	59.4 z	-	-	0.0355	0.03
53	I 131	8.02 z	-	0.606	0.3645	-
54	Xe 133	5.243 z	-	0.346	0.08100	0.031
55	Cs 134	2.065 a	-	0.658	0.6047 0.7958	-
55	Cs 137	30.17 a	-	0.514	0.6616	-
63	Eu 152	13.5 a	-	0.69 1.47	0.3443 1.408	
77	Ir 192	73.83 z	-	0.672	0.3165 0.4681	
79	Au 198	2.694 z	-	0.961	0.4118	
81	Ti 201	3.041 z	-	-	0.1678	0.071
81	Ti 208	3.053 m	-	1.796	0.5830 2.615	0.071
86	Rn 222	3.8235 z	5.490		0.510	
88	Ra 226	1600 a	4.784	-	0.1861 0.2624	-
90	Th 232	$1.4 \cdot 10^{10}$ a	4.010	-	0.0590	-

Tabelul 2.3.6. (continuare)

0	1	2	3	4	5	6
92	U 235	$7.04 \cdot 10^8$ a	4.494	-	0.1857	-
92	U 238	$4.46 \cdot 10^9$ a	4.196	-	0.04354	-
93	Np 237	$2.14 \cdot 10^6$ a	4.788	-	0.08653	-
94	Pu 239	$2.411 \cdot 10^4$ a	5.156	-	0.4137	0.02
95	Am 241	432.2 a	5.486	-	0.05954	0.02
98	Cf 252	2.64 a	6.118	fisiune spontană		-

Scoarța terestră,deci și solul, conține în mod natural o gamă impresionantă de substanțe radioactive. Unele dintre ele, cum ar fi uraniul și thoriul sunt concentrate în zăcăminte importante. Rocile bazaltice și șisturile prezente în scoarță emit radiații care în mod obișnuit nu sunt nocive. Din solurile cu radioactivitate naturală se dagajă în atmosferă radiu și thoron, gaze care produc o iradiere în general scăzută.

Valoarea normală a iradierii naturale externe se situează în jurul valorii de 100 mrad (1 mGy) pe an.

Utilizarea proprietăților elementelor radioactive în domeniul producerii energiei, în medicină, în cercetare și în industrie, generează deșeuri radioactive, care pot fi clasificate, funcție de activitatea radiațiilor și perioada de radioactivitate, în trei categorii distincte (tab.2.3.7.).

Tabelul 2.3.7. Clasificarea deșeurilor radioactive care pot contamina solul și apa subterană

Categoria	Specificații privind activitatea și perioada
Categoria A	• activitatea slabă și medie; • perioadă mai mică de 30 ani (viață scurtă); • radiații beta și gamma; • origine: laboratoare, medicină nucleară, industrie, uzine nucleare (obiecte contaminate: mănuși, filtre, rășini)
Categoria B	• activitatea slabă și medie; • perioadă lungă (mai multe zeci de mii de ani); • radiații alfa;
Categoria C	• activitate intensă cu degajare de căldură; • perioadă de mai multe sute de ani; • radiații alfa, beta și gamma; • origine: retratarea combustibililor uzați proveniți de la centralele nucleare (cenușă de ardere).

O altă sursă de radiații, în afara deșeurilor radioactive, este *accidentul nuclear*, care pune în libertate substanțe deosebit de nocive. Solul poate fi contaminat cu substanțe radioactive prin contact direct cu acestea, sau indirect, prin transferul radioactivității din plante. Cea mai frecventă formă de contaminare este depunerea pe sol a prafurilor radioactive. In general elementele radioactive se infiltrează în profunzime sub acțiunea apelor meteorice și a lucrărilor agricole.

Deplasarea spre acvifer depinde de mobilitatea elementelor radioactive în diferite tipuri de sol. Este cunoscut faptul că mobilitatea elementelor radioactive este scăzută în solurile argiloase - calcaroase şi în solurile bogate în substanţe organice. Ea este însă ridicată în solurile acide şi în cele cu capacitate redusă de schimb ionic (solurile nisipoase). In continuare, sunt date câteva exemple care ilustrează dependenţa migrării în sol a elementelor radioactive, de natura acestora [58]:

- ***Stronţiu 90*** este destul de bine reţinut de complexul absorbant al solurilor. El se integrează puţin câte puţin în acest complex şi mobilitatea sa scade progresiv;
- ***Cesiu 137 şi 134*** este repede şi bine reţinut de argilă şi de materia organică. Prin urmare, el rămâne un timp îndelungat în stratul superficial al solului.
- ***Ruteniu 106,*** cea mai mare parte a pământurilor rare şi emiţătorii alfa nu sunt mobili;
- ***Anumiţi compuşi ai iodului*** urmează deplasarea apei în sol; totuşi cea mai mare parte a compuşilor de iod produşi în timpul unui accident nuclear dispar prin dezintegrare radioactivă, înainte de a atinge pânzele freatice;
- ***Tritiu*** este strâns legat de apă şi deci urmează împreună acelaşi traseu. Anumite amendamente dispersate pe sol pot influenţa migrarea elementelor radioactive. Astfel, se ştie că aportul de potasiu reduce transferul cesiului spre plante, iar aportul de var are acelaşi efect asupra stronţiului.

Plantele pot absorbi prin rădăcini anumite substanţe radioactive prezente în sol. Stronţiul şi iodul sunt absorbite cu destulă uşurinţă, în schimb cesiul se absoarbe mai greu, iar plutoniul foarte puţin.

P 29 54

2.4. MIGRAREA POLUANŢILOR

2.4.1. Migrarea poluanţilor în zona nesaturată

Deversarea unui poluant lichid pe suprafaţa unui sol conduce, de obicei, la formarea în zona nesaturată a unui corp de impregnare, datorat în cea mai mare parte fenomenelor de convecţie, dispersie, adsorbţie, precipitare şi activitate biologică. Direcţia şi viteza de deplasare ale poluantului depind în principal de vâscozitatea acestuia, de morfologia terenului şi de permeabilitatea solului şi a rocilor din acoperişul acviferului. Principala forţă care acţionează asupra poluantului este gravitaţia. Prin urmare, dacă solul este permeabil, poluantul se infiltrează în sol după o componentă verticală. De asemenea, se înregistrează şi o impregnare laterală cu poluant, datorată dispersiei, care este controlată de porozitatea solului. Avansând spre acvifer poluantul poate fi filtrat de către particulele solului, poate fi adsorbit, volatilizat, precipitat, biodegradat şi într-o măsură mai mică, hidrolizat, oxidat şi redus. El poate fi oprit, de asemenea, de către o barieră impermeabilă.

Procesele fizice, chimice şi biologice care se desfăşoară într-un sol supus poluării au de cele mai multe ori ca rezultat reţinerea poluantului şi transformarea parţială sau totală a acestuia, astfel încât inconvenientele poluării se diminuează în mod considerabil.

In afara proprietăţilor calitative ale solului, foarte important pentru protecţia apelor subterane este latura cantitativă, respectiv grosimea solului şi a

stratelor petrografice situate deasupra pânzelor freatice. Importanța acestei laturi rezidă în faptul că solul și rocile situate în acoperișul acviferelor se comportă față de poluanți ca o veritabilă coloană cromatografică, asigurând reținerea și redistribuția stratigrafică a acestora pe verticală. Nu trebuie însă ignorat faptul că poluanții reținuți de sol pot fi desprinși uneori din matricea de reținere și antrenați spre apele subterane și superficiale sub acțiunea motrică a apelor provenite din precipitații. Modelarea integrală de ansamblu a fenomenelor multiple și complexe, legate de migrarea poluanților în zona nesaturată, înregistrează în prezent dificultăți greu de surmontat. Din această cauză, în practica depoluării, specialiștii aplică metode empirice de estimare a formei corpului de impregnare cu poluanți, a adâncimii maxime de pătrundere a poluanților, a volumului de poluanți reținuți în zona nesaturată, a timpului necesar poluanților pentru a ajunge la acvifer etc.

Factorii principali luați în considerare pentru estimarea migrării poluanților în zona nesaturată sunt: textura, structura, porozitatea și permeabilitatea zonei nesaturate, precum și văscozitatea, solubilitatea și volatilitatea poluanților.

Bazându-se pe acești parametri, grupul de experți CONCAWE [10] a propus o serie de formule empirice validate de practică, care permit calculul mărimilor de bază ce caracterizează migrarea poluanților în zona nesaturată:

a) Adâncimea maximă de pătrundere a poluantului în zona nesaturată se calculează cu relația:

$$H = K \cdot \frac{V}{A} \quad [m], \quad \text{iar } K = \frac{1000}{R \cdot k},$$

deci: $$H = \frac{1000V}{A \cdot R \cdot k} \quad [m],$$

în care:

V este volumul poluanților infiltrați, [m^3];

A - suprafața zonei de infiltrație, [m^2];

R - capacitatea de reținere a poluanților de către sol, [l/m^3];

k - coeficient adimensional de corecție funcție de vâscozitatea poluanților (tab.2.4.1.)

Tabelul 2.4.1. Valorile coeficientului k, funcție de diferiți poluanți

Poluanți	Solvent halogenat	Benzină	Soluție apoasă	Motorină, petrol lampant	Combustibil ușor
k	0.3	0.5	0.7	1	2

Câteva valori tip pentru R și K, corespunzătoare diferitelor tipuri de roci sunt date în tabelul 2.4.2.

Tabelul 2.4.2. Valorile medii ale parametrilor R şi K pentru diferite tipuri de roci

Nr. crt.	Tipuri de roci	R [l/m^3]	$K = \frac{1000}{R \cdot k}$		
			Benzină	Motorină, petrol lampant	Combustibil uşor
1	Bolovăniş- pietriş grosier	5	400	200	100
2	Pietriş - nisip grosier	8	250	125	60
3	Nisip mijlociu şi grosier	15	130	65	30
4	Nisip fin şi mijlociu	25	80	40	20
5	Nisip fin, praf	40	50	25	10

Cercetările efectuate de Environmental Protection Agency - SUA [10] au permis determinarea procentajului volumic de hidrocarburi reţinute de către un nisip, funcţie de diametrul mediu şi distribuţia granulometrică a acestuia, prin aplicarea relaţiei:

$$R = 6.33 \cdot d^{-7.6} \cdot e^{0.8133\,\sigma_g}$$

în care:

d este diametrul mediu al granulelor;

σ_g - ecartul granulometric tip.

Capacitatea de reţinere, R, calculată cu această formulă este valabilă numai pentru soluri uscate. În cazul solurilor umede, capacitatea de reţinere a poluanţilor de către sol se diminuează cu 10 ÷ 25 %, datorită faptului că golurile intergranulare sunt parţial ocupate cu apă.

O altă modalitate de calcul a capacităţii de reţinere a poluanţilor organici de către soluri se bazează pe utilizarea coeficientului de partiţie octanal/apă, K_{ow}, ale cărui valori sunt date în tabelul 2.3.1.

Conform studiilor întreprinse de Van der Meijden (1986), pentru un poluant organic dat, coeficientul de partiţie octanal/apă, K_{ow}, permite exprimarea unui alt coeficient de partiţie K_{oc}, de această dată între apă şi un suport ideal, care conţine 100 % carbon organic:

$$\log K_{oc} = 0.989 \log K_{ow} - 0.346,$$

expresie în care K_{ow} este adimensional, iar K_{oc} se exprimă în dm^3/kg.

Cunoscând K_{oc} şi conţinutul f_{oc} în carbon organic al solului investigat (care este egal cu conţinutul total în materie organică a solului, multiplicat cu 0.58) putem calcula un coeficient de partiţie, K_d, între sol şi apă pentru poluantul considerat:

$$K_d = f_{oc} \cdot K_{oc},$$

în care f_{oc} este exprimat în [% / 100].

b) *Volumul de poluant reţinut de către zona nesaturată:*

$$V_i = \frac{A \cdot h \cdot R \cdot k}{1000}\ [m^3],$$

în care h este grosimea zonei nesaturate [m], ceilalţi parametri fiind explicitaţi anterior.

c) Timpul de transfer al poluantului în zona nesaturată poate fi estimat pornind de la valoarea experimentală a permeabilității pentru apă, corespunzătoare materialului din care este constituită această zonă.

In continuare, se calculează permeabilitatea pentru poluant a materialului considerat, utilizând relația:

$$K_p = K_w \frac{\upsilon_w}{\upsilon_p}$$

în care:

K_p - permeabilitatea materialului pentru poluant [m/s];
K_w - permeabilitatea materialului pentru apă [m/s];
υ_w - vâscozitatea cinematică a apei [centistokes];
υ_p - vâscozitatea cinematică a poluantului [centistokes];

Timpul mediu de transfer poate fi calculat cu aproximație prin raportul dintre volumul de apă conținut în corpul de impregnare cu poluant (până la acvifer) și debitul de infiltrație corespunzător permeabilității materialului pentru poluant.

$$t = \frac{V_w}{Q_p} = \frac{A \cdot h \cdot W}{K_p \cdot A} = \frac{h \cdot W}{K_p} \quad [s]$$

unde:

V_w - volumul de apă conținut în corpul de impregnare [m^3];
Q_p - debitul de infiltrație a poluantului [m^3/s];
W - umiditatea zonei nesaturate [% / 100];
h - grosimea zonei nesaturate.

2.4.2. Migrarea poluanților în zona saturată

Traversarea zonei nesaturate de către poluanți, are ca efect transformarea calitativă și reținerea unei părți din volumul acestora în sol și în rocile aflate în acoperișul acviferului.

Odată ajunși la nivelul hidrostatic al apei subterane, poluanții pot să se comporte în mod diferit, funcție de proprietățile fizice chimice și biologice care-i caracterizează.

Principalele fenomene care guvernează transferul poluanților în acvifer sunt convecția, dispersia și factorii de retardare.

Convecția este reprezentată de transferul poluanților miscibili și solubili în apa subterană ca efect al curgerii acesteia. Unul din elementele cele mai importante ale transferului prin convecție este viteza de curgere a apei subterane, care, conform legii lui Darcy, depinde de permeabilitatea rocilor magazin și de gradientul hidraulic al acviferului. In practică, viteza reală de curgere a apei subterane este de câteva zeci de metri/an pentru acviferele formate din nisip fin, se ridică câteva zeci de metri/zi în cazul acviferelor formate din aluviuni grosiere și atinge valori maxime de câțiva km/zi în cazul acviferelor carstice. Datorită dizolvării și amestecării poluantului cu apă subterană, în acvifer se dezvoltă o zonă de poluare care este vehiculată în sensul de curgere a apei.

Modelele numerice clasice, care descriu deplasarea convectivă a poluării în acvifere, tind adesea spre o viziune pesimistă, evidențiind o deplasare a poluantului la viteze superioare față de cele reale. Acestea se datorează faptului că se ignoră factorii care conduc la retardarea transferului.

Dispersia are la bază răspândirea mecanică și difuză a poluanților care contaminează acviferul, tinzându-se la un echilibru al concentrației de substanță poluantă în mediul de dispersie. Dispersia poluanților în acvifer este posibilă prin:

- fenomene mecanice (dispersie cinematică sau mecanică), cum ar fi: curgerea întortocheată a fluidului prin porii rocilor acvifere, frecarea fluidului de particulele rocilor acvifere și diferențele de permeabilitate orizontală în acvifer. Dispersia mecanică este direct proporțională cu viteza reală de curgere a apei subterane;
- difuziune moleculară, datorată mișcării browniene, care tinde spre reducerea contrastului de concentrație între zona poluată și mediul care o înconjoară (legea lui Fick).

Este cunoscut faptul că, în general, fenomenele mecanice au ponderea cea mai însemnată în realizarea dispersiei. Totuși, în cazul unor roci acvifere puțin permeabile, precum și în cazul unor substanțe poluante cu un coeficient ridicat de difuziune (ex. eterii), dispersia este realizată preponderent prin difuziune.

Coeficienții de dispersie mecanică longitudinală și laterală pot fi determinați prin utilizarea unor substanțe trasoare. Ținând însă seama de costul și durata operației de evaluare a dispersiei, nu este recomandabil ca astfel de investigații să se facă în cazul unei poluări accidentale. Pentru evaluarea extensiei și evoluției unei poluări accidentale, se pot utiliza coeficienți de dispersie, determinați prin trasare, pentru o zonă vecină.

Factorii de retardare însumează acele fenomene care au ca efect frânarea migrării poluanților în acvifer, și anume:

- adsorbția, prin care moleculele sau ionii poluanți aflați în soluție sunt atrași, prin forțe de natură electrică sau chimică, spre suprafețele granulelor ce constituie rocile acvifere;
- precipitarea sau complexarea poluanților aflați în soluție apoasă, cu formarea unor compuși insolubili (hidroxizi sau carbonați metalici, complecși organo-metalici etc.);
- degradarea, adesea ocazionată de activitatea biologică, a compușilor organici;
- volatilizarea.

Având la dispoziție coeficientul de partiție octanal/apă, K_{ow}, dat pentru 50 de substanțe organice în tabelul 2.3.1, precum și coeficienții K_{oc} și K_d derivați din aceasta (vezi punctul 2.4.1. a), putem calcula factorul de retardare a poluării, Rd [3]. Aceasta este definit prin raportul dintre viteza efectivă de curgere a apei subterane, v_e, și viteza de transfer a poluantului, v_i:

$$R_d = \frac{v_e}{v_i} = 1 + \frac{\rho_a}{n_e} \cdot K_d \quad ,$$

în care:

ρ_a este masa volumetrică în stare uscată a rocilor din zona nesaturată în [kg/dm^3];

n_e - porozitatea efectivă a acviferului în [%/100], (de exemplu: $n_e = 0.4$)

Inversul factorului de retardare a poluării se poate exprima cu ajutorul relației:

$$\frac{1}{R_d} = \frac{v_i}{v_e} = \frac{n_e}{n_e + K_d \cdot \rho_a}$$

2.4.3. Exemple tipice de migrare a poluanților

a). Poluantul este solubil în apă

In acest caz, poluantul urmează, atât în zona nesaturată cât și în cea saturată, traiectoria apelor de infiltrație.

Cantitatea de poluant reținută de zona nesaturată este determinată de cantitatea de apă din sol și din roci, de proprietățile fizice, chimice și biologice ale acestora, precum și de conținutul în săruri al soluției solului.

Ajuns în soluție apoasă la nivelul acviferului, poluantul înregistrează o dispersie avansată în mediul saturat, formând o zonă de poluare orientată paralel cu direcția de curgere a apei subterane.

b). Poluantul este nemiscibil și mai ușor decât apa

Se încadrează în acest caz, poluarea mediului subteran cu hidrocarburi obișnuite (benzină, petrol, motorină, combustibil lichid). In zona nesaturată, poluantul formează un corp de impregnare, din care, anumite fracții pot fi mobilizate spre atmosferă, sub formă de vapori, sau spre acvifer printr-o solubilizare progresivă, determinată de apele de infiltrație și de fluctuațiile acviferului.

Dacă poluantul atinge în fază lichidă acviferul (fig.2.4.1.), el se întinde progresiv, formând o pânză plutitoare subțire la interfața dintre zona nesaturată și zona saturată.

Forma acestei pânze depinde de viteza de curgere a apei subterane, dar mai ales de proprietățile rocilor aflate la interferența celor două zone. Este vorba în special de capacitatea rocilor de a reține poluantul, sau din contră, de proprietatea acestora de a-i favoriza trecerea .

Suprafața pânzei plutitoare de poluant poate fi estimată cu ajutorul formulei:

$$S = \frac{1000(V - V_i)}{F} \quad ,$$

în care:

S este suprafața pânzei plutitoare de poluant [m^2];

V - volumul total al poluantului infiltrat [m^3];

V_i - volumul de poluant reținut de către zona nesaturată [m^3];

F - grosimea maximă a pânzei plutitoare de poluant [mm].

Grosimea maximă a pânzei plutitoare de poluant, F, variază între 5 și 50 mm, funcție de granulometria rocilor acvifere (tab. 2.4.3.).

Tabelul 2.4.3. Valorile estimative ale grosimii pânzei plutitoare pentru diferite tipuri de roci acvifere

Tip rocă	Bolovăniş - pietriş grosier	Pietriş - nisip grosier	Nisip mijlociu şi grosier	Nisip fin şi mijlociu	Nisip fin, praf
F [mm]	5	8	12	20	40

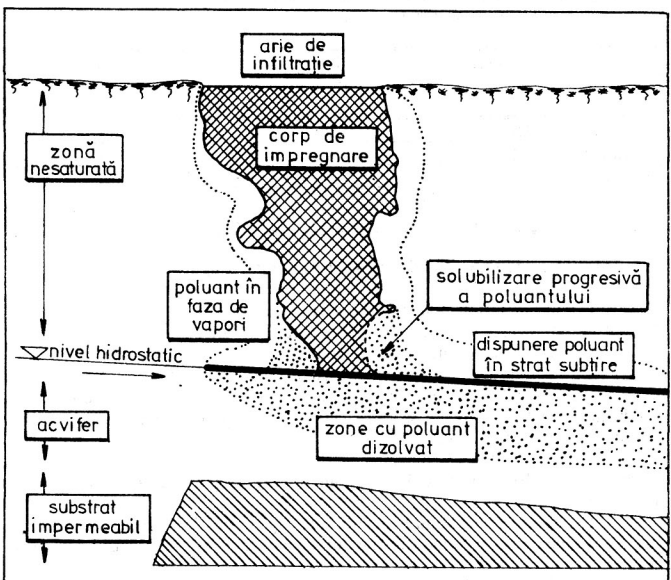


Fig. 2.4.1. Migrarea unui poluant nemiscibil şi mai uşor decât apa în mediul subteran

Grosimea stratului de hidrocarburi măsurată în sondele piezometrice este mai mare decât cea reală, F, ca urmare a efectului dat de presiunea capilară.

Din cantitatea totală de poluant ajuns la nivelul superior al acviferului, o parte se va deplasa continuu, în sensul de curgere al apei subterane, iar o altă parte va fi imobilizată în franjul capilar.

Dacă poluantul este o hidrocarbură complexă (ex. un carburant), la interfaţa apă - poluant se produc fenomene specifice de solubilizare. Fracţiile cele mai solubile din hidrocarbură (benzen, toluen, etilbenzen, xilen) se dizolvă progresiv în

apă, modificând conținutul inițial al poluantului. Ponderile în fracții aromatice solubile și în fracții alifatice puțin solubile ale poluantului pur și ale fracției dizolvate în apă, sunt marcant diferențiate. Un exemplu care ilustrează această diferențiere este dat în tabelul 2.4.4.

Frecvent, hidrocarburile plutitoare pot fi dispersate în apa subterană sub forma unor emulsii fine, sau pot fi volatizate, dând naștere la vapori explozivi, care difuzează progresiv în zona nesaturată.

Tabelul 2.4.4. Ponderea fracțiilor aromatice și alifatice în compoziția poluantului pur și în compoziția fracției dizolvate

Produse, fracții		Combustibil lichid		Benzină	
		Produs pur	Fracție dizolvată	Produs pur	Fracție dizolvată
Fracții alifatice, [%]		90	5	45	4
Fracții aromatice, [%]		10	95	55	96
din care:	Benzen [%[	-	-	1	9
	Toluen [%]	-	-	12	48
	Xilen [%]	-	-	19	24

c). Poluantul este nemiscibil și mai greu decât apa

Cei mai obișnuiți poluanți din această categorie sunt solvenții halogenați. Corpul de impregnare format în zona nesaturată de solvenții halogenați este mai puțin extins decât în cazul produselor petroliere.

Din corpul de impregnare, poluantul poate fi solubilizat progresiv și vehiculat spre acvifer sub acțiunea apelor meteorice. O cantitate importantă din produsul poluant lichid poate să treacă în fază de vapori, care difuzează în jurul corpului de impregnare (fig.2.4.2.A).

Dacă un astfel de poluant ajunge în stare lichidă la acvifer, el va avea tendința de a se depune la fundul acviferului, urmare a faptului că are densitatea mai mare decât apa.

Deplasarea poluantului în acvifer este dependentă de condițiile de curgere a apei subterane (panta și forma substratului, impermeabil, viteza și sensul de curgere a apei).

In cele din urmă, produsul poluant ajunge la partea inferioară a stratelor acvifere unde formează acumulări, a căror anvergură este dificil de estimat (fig.2.4.2.B). Indiciile prezenței unor astfel de acumulări pot fi:

◊ ridicarea bruscă a concentrației de poluant dizolvat în apele pompate;

◊ prezența în apă a unor concentrații mai mari de 1/10 din solubilitatea poluantului în apă;

◊ dificultatea diminuării prin pompare, a concentrației de poluant în apă până la limita de admisibilitate, și creșterea rapidă a concentrației la oprirea pompării.

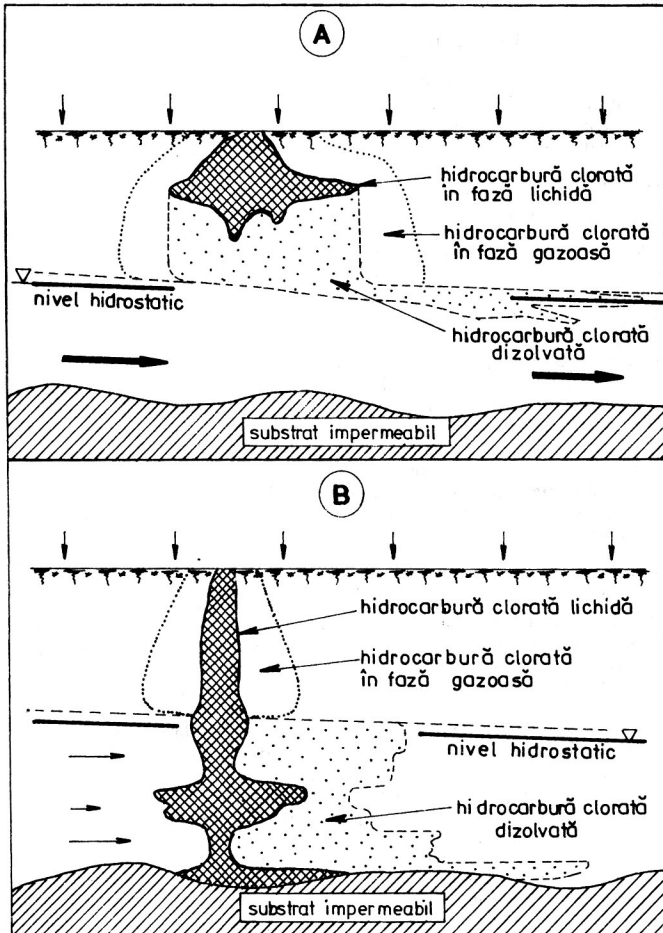


Fig. 2.4.2. Migrarea unui poluant nemiscibil şi mai greu decât apa în mediul subteran:
A - fără atingerea acviferului, în fază lichidă; B - migrarea în acvifer, în fază lichidă.

2.5. EFECTELE NEGATIVE ALE POLUĂRII

2.5.1. Efectele negative ale poluării fizice

Poluarea fizică a solurilor şi apelor subterane se datorează în special apelor cu temperaturi ridicate şi radioactivităţii.

Apele cu temperaturi ridicate provenite de la centralele termoelectrice şi atomoelectrice influenţează prin contaminare majoritatea proceselor fizice, chimice şi biologice din soluri şi din acvifere. Contactul apei calde cu solul are ca efect imediat distrugerea vegetaţiei.

Apa caldă mobilizează, mult mai pregnant decât apa rece, substanţele organice, compuşii chimici şi bacteriile din sol spre pânza freatică. Se produce astfel un dublu efect negativ: sărăcirea solului în substanţe organice şi în microelemente şi contaminarea apei subterane, care devine nepotabilă. Temperatura ridicată a apei influenţează în mod negativ regimul oxigenului din apă şi măreşte gradul de toxicitate a unor substanţe care se găsesc în sol sau în apa subterană. Ridicarea temperaturii apei determină o puternică înmulţire a bacteriilor, iar atunci când apa şi solul sunt contaminate şi cu substanţe nutritive, se produce o puternică înmulţire a germenilor microbieni, care ating valori de milioane într-un ml. de apă. Nu trebuie să uităm faptul că apa evacuată de la centrele atomo-electrice atinge temperatura de $+38^0$C, adică o temperatură optimă pentru dezvoltarea bacteriilor patogene (bacili tifici şi paratifici, bacili producători de dizenterie, holeră etc.). In acest fel creşte riscul epidemiologic al apelor subterane consumate.

Substanţele radioactive exercită efecte nedorite asupra solurilor şi apelor subterane, aceste efecte transferându-se în mod periculos asupra plantelor şi organismelor vii.

In cazul unui accident nuclear, toate elementele radioactive prezente sunt succeptibile de a fi degajate în mediul înconjurător. Totuşi, în realitate doar substanţele radiactive volatile înregistrează scăpări periculoase. Este vorba în special de gazele rare, halogenii (iodul) şi elementele alcaline (cesiul).Cantitatea de substanţe radioactive emise în mediul înconjurător, nu constituie singurul criteriu de apreciere a consecinţelor unei poluări radioactive. In afara cantităţii, sunt luate în considerare caracteristicile nucleare ale substanţelor radioactive (perioada radioactivă, natura şi energia radiaţiilor emise), precum şi caracteristicile chimice şi toxice legate de transferul spre om şi metabolizarea acestora. Integrând toate aceste caracteristici în noţiunea de toxicitate, elementele radioactive pot fi diferenţiate prin încadrarea lor în trei categorii distincte de toxicitate:

a) elementele cu cel mai înalt potenţial de toxicitate:
   - izotopii iodului, cu viaţă scurtă (^{131}I, ^{129}I);
   - cesiul: ^{137}Cs.

b) elementele cu potenţial important de toxicitate:
   - gazele rare (^{85}Kr, ^{133}Xe);
   - stronţiul: ^{90}Sr.

c) elementele cu potenţial relativ redus de toxicitate:
   - ansamblul produselor de fisiune;
   - anumite produse de activare: (^{60}Co, ^{54}Mn);
   - americiul şi poloniul (^{241}Am, ^{239}Pu).

Riscurile generate de elementele radioactive ajunse în sol pot fi evaluate ţinând seama de funcţiile solului şi de proprietăţile elementelor poluatoare (tabelul 2.5.1.).

Principalele funcţii ale solului faţă de elementele radioactive poluatoare pot fi schematizare astfel [58]:

◊ suport al radioactivităţii: solul constituie suprafaţa de emisie a radiaţiilor;

◊ generator de praf: elementele radioactive fiind încorporate în praf, care este antrenat în atmosferă de către vânt;

◊ furnizor de minerale pentru plante, care preiau prin rădăcinile lor elementele radioactive;

◊ filtru de apă: solul reţine, mai mult sau mai puţin eficient, elementele radioactive prezente în apa care se infiltrează spre pânzele freatice.

Tabelul 2.5.1. Riscurile generate de un sol contaminat cu elemente radioactive

Elemente radioactive poluante	RISCURILE CONTAMINĂRII			
	Iradiere în exterior	Trecere în suspensie gazoasă	Absorbţie prin rădăcinile plantelor	Migrare spre acvifer
^{137}Cs	importantă	foarte slabă	moderată	foarte lentă
^{90}Sr	inexistentă	foarte slabă	destul de importantă	lentă (câţiva ani)
^{131}I	iniţial importantă dar descreşte în câteva săptămâni	vapori foarte diluaţi (pe timp frumos)	inexistentă	foarte rapidă pe timp ploios
Emiţători alfa	redusă	importantă	foarte redusă	foarte lentă
Apă cu tritiu	inexistentă	vapori foarte diluaţi	importantă	foarte rapidă pe timp ploios
Ruteniu	destul de importantă	slabă	foarte slabă	destul de lentă

Expunerea la radiaţii ionizante, inhalarea prafului purtător de elemente radioactive, consumul apei şi alimentelor (fructe, legume, lapte, carne) contaminate, poate aduce grave prejudicii sănătăţii umane. Efectetle radiaţiilor ionizate asupra organismului uman se clasifică în efecte somatice şi efecte genetice.

Efectele somatice includ atât leziunea anumitor organe sau sisteme, produsă de alterări celulare grave, cât şi modificări genetice ale celulelor somatice cu apariţia de descendenţi celulari modificaţi. În funcţie de doză, boala poate îmbrăca forme clinice diferite. In cazul bolii de iradiere acută a întregului organism, după o primă fază în care domină fenomenele nervoase - adinamie, inapetenţă, stare generală alterată - urmează o fază de remisiune, a cărei durată este în oarecare

măsură invers proporțională cu doza primită. După această perioadă, urmează perioada de stare a bolii, caracterizată prin sindromul hematologic, sindromul imunologic și sindromul digestiv. Urmare a acestora, moartea survine prin hemoragie dar cel mai frecvent prin septicemie cu floră intestinală proprie.

In cadrul efectelor tardive distingem: radiodermita cronică, sterilitatea, alopecia, cataracta, leucopemia, scurtarea duratei medii de viață, leucemiile, cancerul cutanat, cancerul tiroidian, cancerul pulmonar și cancerul osos.

Efectele genetice se datorează acțiunii radiațiilor ionizante asupra descendenților persoanelor iradiate. Doze relativ mari, îndeosebi în iradiere externă, pot duce de la moartea embrionului și avort spontan, până la malformații grave sau minore, în funcție de doza și vârsta la care s-a produs expunerea.

Se consideră că iradierea naturală este responsabilă de cel puțin o treime din totalul defectelor genetice.

In afara acestor efecte negative ale radiațiilor ionizate asupra omului, merită amintită în acest context și influența nefastă manifestată asupra animalelor și plantelor. Astfel, la animalele domestice s-au semnalat boli asemănătoare cu cele ale omului, malformații și o scădere a producției de lapte și carne.

Efectele radiațiilor ionizate asupra speciilor vegetale sunt date de încetinirea creșterii, absența fructelor, modificări morfologice, uscare. Legumele verzi și iarba sunt cele mai afectate de radiațiile ionizate,în timp ce rădăcinoasele și cerealele nu suferă decât într-o mică măsură.

2.5.2. Efectele negative ale poluării chimice

Marea diversitate a poluanților chimici ai solurilor și apelor subterane face dificilă o trecere în revistă a toxicității lor. Influența nocivă a substanțelor chimice, poluante ajunse pe sol se produce prin intermediul apelor subterane și a celor de suprafață, precum și pe calea aerului și mai ales a plantelor. In mod obișnuit, în aer ajung cu precădere substanțele volatile iar în apă substanțele solubile. Plantele concentrează însă cea mai mare parte a substanțelor chimice poluante din sol. Cercetări făcute în acest sens pe pesticide au arătat o migrare către plante într-un procent de 30 ÷ 70 % în timp ce pentru apă procentul scade la 2 ÷ 18 %, iar pentru aer și mai puțin.

Fixarea de către plante a substanțelor chimice poluante din sol depinde de tipul plantelor cultivate. Tot pentru pesticide, s-a constatat că plantele care concentrează cea mai mare cantitate sunt morcovul și cartoful [30].

Din păcate, evoluția poluanților nu este blocată la acest nivel ci dimpotrivă, înregistrează o nouă concentrare prin folosirea plantelor contaminate în alimentația animalelor și omului. Prin reconcentrare în organismul uman, poluanții chimici își sporesc toxicitatea.

Impactul poluanților chimici asupra omului în cadrul mediului ambiant este deosebit de complex și cuprinde un șir de etape, mai mult sau mai puțin distincte, succesive sau simultane, cum sunt: expunerea la poluanți, pătrunderea sau absorbția, biotransformarea, eliminarea sau depozitarea lor în organism. Schema din fig.2.5.1 rezumă circuitul substanțelor chimice poluante în organism [36].

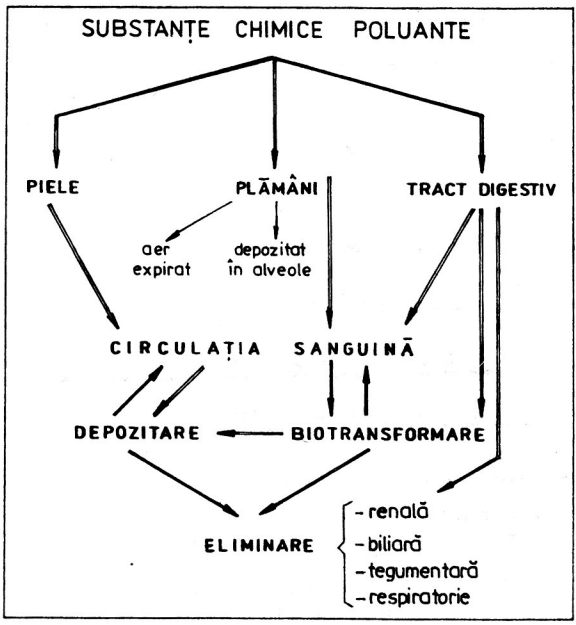


Fig. 2.5.1. Schema circulației substanțelor chimice poluante în organism

Revenind la capacitatea organismelor vii de concentrare a poluanților chimici, trăsătură nefastă în condițiile unui mediu ambiant poluant, vom porni de la exemplul banal al râmei, care poate concentra în organismul său de 200 de ori nivelul DDT-ului din sol.

Din păcate, substanța poluantă cea mai acumulabilă în medii biologice este dioxina, impuritate rezultată în cursul fabricării erbicidului acid triclor-2, 4, 5 - fenoxiacetic. Această substanță produce o mare toxicitate acută, o puternică activitate teratogenică și o formidabilă toxicitate cumulativă.

În afara dioxinei și DDT-ului, există și alte substanțe chimice poluante care se acumulează în organism datorită caracterului lor lipofilic, capacității de legare de proteine sau perturbărilor de eliminare renală. Dintre acestea, metalele grele (Pb, Hg, Cd) și policlorodifenilii produc efecte nocive remarcabile.

Caracterul insidios al cumulării dozelor și efectelor se observă sugestiv în figura 2.5.2., în care, ca și în cazul unui aisberg, partea cea mai mare este sub apă. De abia la nivelul 2, de cele mai multe ori trecut cu vederea, apar unele semne

clinice sesizabile. Din păcate, primele două etape trec neobservate, deşi au un grad mare de reversibilitate. Apariţia manifestărilor clinice necesită depăşirea unui anumit prag de toxicitate.

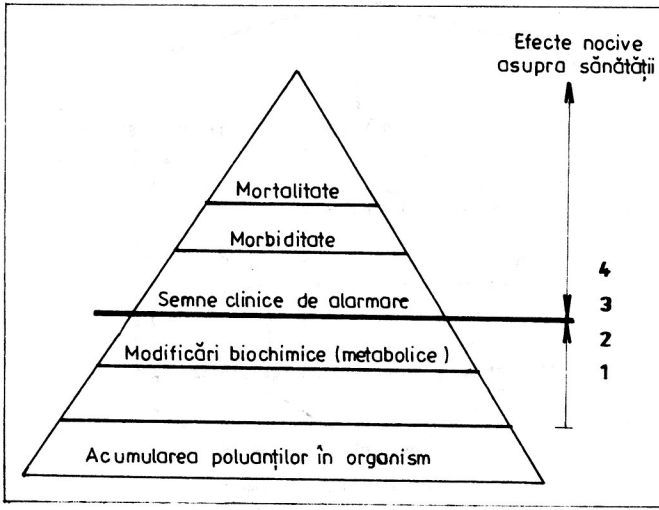


Fig. 2.5.2. Schema relaţiei dintre cumularea efectelor substanţelor chimice poluante şi apariţia manifestărilor clinice

1 - modificări la nivel molecular;
2 - dereglări metabolice;
3 - manifestări clinice intermitente;
4 - simptome clinicopatologice.

Este cunoscut faptul că în cazul majorităţii substanţelor chimice poluante, pentru un nivel foarte mic de concentraţie şi o durată redusă, organismul face faţă expunerii, prin mobilizarea sistemelor de detoxifiere. De cele mai multe ori însă, organismele biologice sunt expuse la concentraţii ridicate ale substanţelor chimice poluante, pe durate lungi de timp, fapt ce conduce la maladii grave sau chiar la moarte.

In tabelul 2.5.2 sunt prezentate în sinteză efectele negative ale principalelor substanţe chimice cu potenţial de poluare a solurilor şi apelor subterane.

Fără a avea un caracter exhaustiv, ci doar informativ, efectele negative surprinse în acest tabel, scot în evidenţă pericolele expunerii omului şi mediului său de viaţă, la diversele forme de poluare cu substanţe chimice nocive. La acestea se mai adaugă şi importante pagube economice şi implicaţii sociale nedorite.

Tabelul 2.5.2 Efectele negative

Nr. crt.	Substanța chimică poluantă	Efecte negative
0	1	2
1	Pesticide organo-clorurate (DDT, heptaclor, lindan, HCH, aldrin, dieldrin etc.)	• sunt substanțe ecocide, capabile să distrugă în masă agrosisteme și ecosisteme naturale deopotrivă; • acționează asupra sistemului nervos și asupra metabolismului hormonilor sexuali la nevertebrate, precum și asupra sistemului nervos la vertebrate; • inhibă activitatea unor enzime, periclitează reproducerea, având efecte mutagene și cancerigene; • intensifică efectele biologice secundare; • duc la distrugerea râmelor, microfaunei și microflorei; • reduc conținutul de clorofilă a plantelor, inhibă asimilarea CO_2 restructurează metabolismul, scad capacitatea de absorbție, inhibă fotosinteza și diviziunea celulelor; • DDT-ul se comportă similar cu radionucleizii având perioada de înjumătățire de circa 20 de ani.
2	Dioxina	• este aproape cea mai toxică substanță cunoscută; provoacă leziuni hepatice, hemoragii tulburări de osificare; are efecte mutagene și teratogene.
3	Compuși organofosforici	• sunt foarte toxici; inhibă enzime, acționează asupra sistemului nervos, produc anomalii în reproducere și au efecte mutagene.
4	Ingrășămintele chimice și organice supradozate	• provoacă simptome specifice de "îmbolnăvire" pentru plante, la fel ca și simptome carențiale de tipul clorozei fiziologice (funcționale); • scad eficiența economică; • au o acțiune toxică asupra microflorei din sol; • determină acumularea în plante a unor elemente toxice pentru om; • provoacă fenomenul de anoxie a apelor subterane; • eutrofiază apele de suprafață; • azotații ajunși în intestin se transformă în azotiți, care sunt toxici, deoarece prin combinarea lor cu hemoglobina dau mathemoglobina, care nu mai poate fixa oxigenul, generând grave anemii și tulburări nervoase la copii; • ionii NO_2 reacționează cu diferiți compuși aminați din intestin sau plante, dând nitrosaminele, care sunt cancerigene.

Tabelul 2.5.2 (continuare)

0	1	2
5	Hidrocarburi comerciale comune (carburanţi auto, combustibili pentru încălzire)	• deteriorează calităţile gustative şi olfactive ale apelor subterane, care astfel îşi pierd potabilitatea; • afectează construcţiile hidrotehnice subterane; • creează riscul unor explozii şi incendii; • poluează atmosfera prin vaporizare; • distrug vegetaţia.
6	Fracţiile policiclice - aromatice (benzen, toluen, naftalină) din hidrocarburile grele	• sunt foarte toxice pentru organismul uman, provocând cefalee, ameţeli, greţuri, palpitaţii, stare de comă şi chiar moartea; • majoritatea sunt cancerigene.
7	Hidrocarburi halogenate alifatice (tricloretilenă, tricloroetan, cloroform, bromoform)	• manifestă o toxicitate extrem de ridicată, care acţionează la nivelul organelor vitale: creier, inimă, ficat, rinichi şi plămâni; • provoacă dureri de cap, ameţeli, narcoză, tulburări digestive, tulburări hepatice şi renale etc.; • majoritatea sunt cancerigene.
8	Plumbul	• este toxic pentru organismul uman, unde ajunge pe cale digestivă şi respiratorie, fiind reţinut în cortexul renal, în ficat şi în oase; • provoacă saturnismul (oboseală mare, slăbiciune, vărsături, cefalee, tulburări nervoase şi renale, nefropatie cronică etc.).
9	Mercurul	• se concentrează în special în cereale sub formă de metilmercur (insecticid), dar poate să se găsească şi în apa contaminată, în alimente, în săruri şi în aer; • pentru om are un efect deosebit de toxic, deoarece provoacă dezintegrarea celulară şi inhibă sistemul enzimatic fundamental de oxido-reducere prin blocarea grupărilor tiolice; • este toxic cumulativ; • ingerarea de compuşi anorganici (tip $HgCl_2$) are ca efecte imediate arsuri în gură şi faringe, colici, vărsături, diaree, anxietate, după care se instalează insuficienţa renală; • intoxicaţia cronică (hidrargirism) se manifestă prin: anxietate insomnie, anemie, tulburări ale vorbirii, tulburări de nutriţie, hipotensiune, limfocitoză.
10	Cadmiul	• este foarte toxic şi se concentrează în ficat, rinichi, testicole şi splină, de unde se elimină în perioade lungi (10÷20 de ani); • intoxicaţia acută este dominată de fenomene digestive,apoi cefalee, depresiune cardiovasculară,

Tabelul 2.5.2 (continuare)

0	1	2
		• afectare hepatorenală, gust dulceag în gură, uscăciune în gât, tuse, iritaţie puternică a mucoasei nazale, ridicarea temperaturii; • intoxicaţia cronică se caracterizează prin fenomene digestive, respiratorii, renale, dureri de cap şi oboseală; • se presupune că este cancerigen.
11	Cromul	• se depozitează în ficat, splină şi rinichi şi prezintă o toxicitate ridicată; • compuşii de Cr^{3+} dar mai ales cei de Cr^{6+} sunt iritaţi şi alergizanţi; • Cr^{6+} poate determina cancere bronhopulmonare; • ingestia determină gastroenterită toxică, urmată de nefrita acută; • intoxicaţia cronică se manifestă prin iritaţie nazală, faringiană, oculară, bronşită.
12	Cuprul	• compuşii cuprului $CuCl_2$, $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $Cu(CH_3COO)_2$, ingeraţi determină tulburări digestive şi nervoase; în cantităţi mari pot determina paralizia şi stopul cardiac şi respirator.
13	Zincul	• compuşii zincului sunt vătămători pentru organismul uman, toxicitate deosebită o prezintă impurităţile zincului care pot conţine arsen; • ingerarea sărurilor de zinc produce arsuri ale căilor digestive, tulburări nervoase, scăderea pulsului şi paralizia extremităţilor.
14	Arsenul	• este o otravă puternică, în special sub formă de As_2O_3; • are efect cancerigen, sub formă de cancer cutanat; • intoxicaţia acută pe cale digestivă, prin consumul apei subterane contaminate, determină greţuri, vomismente, colici abdominali; • intoxicaţia cronică se manifestă prin conjunctivită, guturai cronic, bronşită, dureri de cap, oboseală, nevrită optică şi acustică.
15	Aluminiul	• consumate în cantităţi mari, prin intermediul apei subterane contaminate, sărurile de aluminiu pot duce la o concentrare a aluminiului în ficat, creier (demenţe senile precoce), inimă, oase şi măduva osoasă; • provoacă encefalopatii mortale, anemii, astm bronşic şi iritaţii gastrointestinale.

Tabelul 2.5.2 (continuare)

0	1	2
16	Cianurile de sodiu şi potasiu	• ionul cianic legat de anumiţi ioni metalici reprezintă o otravă puternică, ce acţionează prin blocarea respiraţiei celulare; • există trei forme de intoxicare acută, datorată ingerării cianurilor: a) forma fulgerătoare, când moartea survine în câteva minute (comă convulsivă, colaps cardiovascular); b) forma ascuţită, când moartea survine după o anumită perioadă de timp (pierdere brutală a cunoştinţei, comă profundă cu cianoză, colaps cardiovascular); c) formă lejeră (stare confuzională, jenă respiratorie); • intoxicarea cronică se manifestă prin cefalee, astenie, vomismente, dureri abdominale, deteriorarea vederii şi auzului, conjunctivite.
17	Clorura de sodiu (sarea gemă)	• are efecte toxice importante asupra plantelor (pe care le îmbolnăveşte sau le distruge) prin absorbţia osmotică a apei şi prin efectul ei specific asupra protoplasmei; • deteriorează solul prin absorbţia cationului Na^+ şi eliminarea cationilor Ca^{2+} şi Mg^{2+} de către particulele de argilă şi humus.

2.5.3. Efectele negative ale poluării biologice

Germenii patogeni ajung în sol şi în apele subterane, ca urmare a îndepărtării şi depozitării neigienice a materiilor fecale, a cadavrelor şi a produselor organice alterate.

Unii germeni de proveniență umană ca bacilul tific şi bacilii paratifici, bacilii dizenterici, vibrionul holeric, virusurile poliomelitice, virusul hepatitei, strepto-stafilococii, micrococii etc., pot să ajungă în sol prin intermediul materiilor fecale. Din sol trec în apă şi în alimente iar apoi în organismul uman care este supus unor maladii grave.

Toţi aceşti germeni au o rezistenţă redusă pe sol (enterobacteriile: 10÷30 de zile, iar enterovirusurile: 4÷6 săptămâni), viabilitatea lor fiind mai mare în solurile umede. Transmiterea acestor germeni prin contactul direct cu solul este rar întâlnită.

Un număr mult mai mare de germeni, cum ar fi bacilul tetanic, bacilul antracis, germenii gangrenei gazoase, rickettsia burnetti, leptospire, brucele, pasteurele etc., ajung în sol prin dejecţiile de la animale. Leptospirele, brucele şi pasteurele pot supravieţui în sol de la 4 la 10 săptămâni. Transmiterea la om se face atât prin contact direct cu solul în timpul muncilor agricole, cât şi indirect, prin intermediul apei şi alimentelor.

Viabilitatea în sol a rickettsiei burnetti (agentul etiologic al febrei Q) este de peste 30 de zile iar transmiterea la om se realizează cel mai frecvent prin intermediul prafului.

Grupul germenilor cu forme de rezistență în mediul extern, format din bacilul antracis, clostridium tetanic, cl. welhi, cl. endematiens, cl. septicul, cl. histoliticum etc., este deosebit de periculos pentru om și animale, deoarece transmiterea afecțiunilor respective se face prin contact direct cu solul. Este necesară însă și existența unei leziuni cutanate deschise, anfractuoase și acoperite cu sol, care să creeze condiții de anaerobioză propice dezvoltării germenilor și producerii afecțiunilor respective [9].

O altă importantă grupă de afecțiuni generate de poluarea biologică, o reprezintă parazitozele. Acestea sunt generate de două categorii de paraziți intestinali: biohelmiții (teniile) și geohelmiții (ascaridul, tricocefalul, ankilostoma duodenale, oxiurus). Parazitozele sunt răspândite cu precădere în localitățile unde condițiile de salubrizare sunt defectuoase. Din sol, ouăle paraziților pot ajunge în organismul uman prin intermediul zarzavaturilor, legumelor, fructelor, mâinilor murdare, prafului etc.

In general, parazitozele se manifestă prin tulburări digesive (grețuri, vomismente, dureri abdominale, diaree etc.) precum și prin oboseală, tulburări toxice de natură alergică sau chiar nervoasă.

2.6. ASPECTE ALE POLUĂRII SOLURILOR ȘI APELOR SUBTERANE ÎN ROMÂNIA

2.6.1. Contextul poluării

România, o țară cu o populație de cca. 23 milioane de locuitori, are o suprafață totală de 23,75 milioane ha, din care 63,62 % terenuri agricole și 27,68 % terenuri forestiere. Terenurile agricole includ: 66,9 % terenuri arabile, 29,13 % pășuni și fânețe, 1,77 % vii și 2,2 % livezi și arbuști fructiferi [44].

Cauza fundamentală a poluării mediului înconjurător în România este reprezentată de industrializarea forțată practicată între anii 1960 -1989. In această perioadă, producția industrială a crescut în ansamblu de aproape 13 ori. Saltul cantitativ mai important a fost înregistrat de producția chimică, care a crescut de cca. 70 de ori și de producția metalurgică neferoasă (inclusiv extracția minereurilor neferoase), care a crescut de cca. 15 ori. Alături de industrie, modificări remarcabile s-au petrecut și în agricultură prin aplicarea unei chimizări masive în scopul creșterii producției agricole.

Din păcate, creșterea explozivă a producției industriale și agricole a fost făcută, de cele mai multe ori, fără a se ține seama de protecția mediului, fapt ce a provocat fenomene de poluare gravă. Deși legislația privind protecția mediului s-a înscris într-un cadru general pozitiv, neaplicarea ei a fost acceptată în mod tacit de autoritățile statului și de unitățile de producție.

Merită totuși amintită, ca o realizare remarcabilă a acestei perioade, înființarea în România în anul 1975 a primului sistem național de supraveghere - observare a calității mediului cu referire specială la aer, apă și sol. Promovarea în 1992 a unui nou sistem de control al calității solului a avut în vedere perfecționarea

sistemului existent prin extinderea domeniului de control şi asupra solului forestier, precum şi prin armonizarea cu sistemele europene exploatate în prezent.

In anul 1984 s-a constituit subsistemul de supraveghere a apelor subterane, ca parte componentă a sistemului naţional de supraveghere a calităţii apei.

Informaţiile dobândite prin sistemele de monitoring naţional au permis identificarea principalelor surse de poluare şi a gradului de afectare a solului şi apei subterane. La aceste informaţii se adaugă datele cercetărilor de excepţie desfăşurate în cadrul Institutului de Cercetări pentru Pedologie şi Agrochimie Bucureşti şi Institutului de Cercetări şi Inginerie a Mediului Bucureşti.

2.6.2. Poluarea solurilor

Pe baza datelor furnizate de sistemul naţional de monitoring al calităţii solurilor agricole, se poate aprecia că 900 mii ha de sol sunt poluate chimic, din care 200 de mii ha sunt excesiv poluate, fapt ce le face complet neproductive [44]. Poluarea chimică a solurilor din România se datorează în special emisiilor din industria chimică, siderurgică, de prelucrare a minereurilor neferoase, centralele termice, fabricile de ciment, rafinării, precum şi folosirii pesticidelor, irigaţiilor cu ape poluate, traficului auto etc.

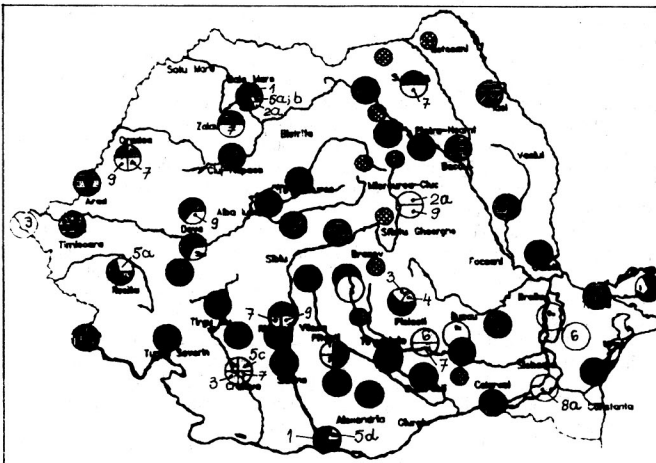
Anual circa 138 milioane tone de substanţe poluante sunt evacuate în atmosferă, substanţa care prin redepunere modifică în mod negativ proprietăţile solurilor.

In figura 2.6.1. sunt marcate principalele surse de poluare a solurilor şi răspândirea lor pe teritoriul ţării noastre. [43]

Poluarea solului cu metale grele se datorează activităţilor de extracţie şi prelucrare a minereurilor neferoase, de producţie a aluminiului, îngrăşămintelor chimice, cimentului etc., precum şi arderii cărbunelui în termocentrale. Astfel s-a înregistrat o poluare masivă cu plumb, cadmiu, zinc şi cupru în jurul întreprinderilor Neferal şi Acumulatorul (Bucureşti), în zona de influenţă a emisiilor de la IMMN - Copşa Mică, Zlatna, în jurul municipiului Baia Mare, în luncile râurilor Cavnic, Lăpuş, Săsar, pe Valea Ferneziu (jud. Maramureş) şi în jurul Combinatului Metalurgic Hunedoara. Mari suprafeţe de sol sunt poluate cu metale grele în jurul fabricilor de acid sulfuric din cadrul combinatelor de îngrăşăminte chimice de la Valea Călugărească, Turnu Măgurele şi Năvodari. De asemenea, în jurul termocentralelor pe cărbune, solurile sunt poluate abundent cu metale grele la care se asociază poluarea acidă, datorată emisiilor de SO_2, NO_x şi CO_2.

Această asociere este nefastă deoarece mediul acid conduce la o creştere a solubilităţii metalelor toxice. Gazele de eşapament ale autovehiculelor pe benzină, determină de asemenea o intensă poluare cu plumb a zonelor din vecinătatea marilor artere rutiere.

Poluarea solurilor cu fluor este evidentă în apropierea unor fabrici de substanţe chimice (Năvodari, Valea Călugărească, Tg. Mureş, Tr. Măgurele), a unor fabrici de aluminiu şi alumină (Slatina, Oradea, Tulcea). Uneori, poluarea cu fluor poate să apară şi în solurile din jurul fabricilor de ciment, a centralelor termice etc.



1. Metale grele (Pb, Cd, Cu, Zn);
2a. Sulfuri
b. NOx; NH_3;
c. Cl;
3. Hidrocarburi, uleiuri;
4. Floruri;
5. Depozite
a. sterile
b. sterile de flotație
c. cenuși zburătoare
d. fosfogips
6. Compuși halogenați persistenți (DDT și HCH)
7. Ape reziduale
8a. Nitrați;
b. Fosfați;
c. Săruri solubile;
9. Pulberi;
10. Poluare radioactivă; Sr 90; Cs 137.

POLUARE IMPORTANTĂ

POLUARE MODERATĂ

POLUARE SLABĂ

POLUARE PARȚIALĂ

POLUARE CERNOBÂL (1986)

Fig.2.6.1. Harta principalelor surse de poluare a solurilor din România [43]

Pulberile sedimentabile de la termocentrale (Turceni, Mintia, Rovinari, Ovidiu, Bucureşti etc.), de la fabricile de lianţi şi azbociment (Aleşd, Câmpulung Muscel, Tg. Jiu, Turda, Bicaz, Comarnic, Fieni, Hoghiz etc.), de la instalaţiile de prepararea uscată a substanţelor minerale nemetalifere şi a sării geme (Basarabi, Vaţa, Jibou, Orşova, Cluj-Napoca, Dej, Slănic - Prahova, Ocna-Mureş etc.), se depun pe sol şi împiedică pregnant buna dezvoltare a vegetaţiei.

Pe o suprafaţă de 49.5 mii hectare, solurile din ţara noastră sunt poluate cu produse petroliere. Din această suprafaţă cca. 3000 hectare sunt scoase complet din producţia vegetală, în special în jurul sondelor de exploatare a ţiţeiului şi de-a lungul conductelor de transport al produselor petroliere (jud. Prahova, Teleorman, Brăila, Galaţi, Argeş, Dâmboviţa).

Extracţia sării geme în soluţie, cu ajutorul sondelor, la Ocna Mureş, Ocnale Mari şi Gura Slănic, a determinat o poluare intensă a solului pe zeci de hectare, cu saramură şi produse petroliere. La acest tip de poluare, s-a adăugat în ultimul timp şi poluarea cu reziduuri menajere şi industriale, fapt ce agravează condiţiile de mediu la salinele menţionate.

Ca urmare a folosirii masive în agricultură a pesticidelor şi a produselor de uz fitosanitar, în multe soluri agricole din ţara noastră s-au înregistrat acumulări importante, mai ales de insecticide organoclorurate (DDT şi HCH), ajungându-se uneori până la concentraţii de 7-8 ppm în stratul arat. Se estimează că suprafeţele de teren poluate cu pesticide însumează 50 mii hectare.

Datorită efectelor oncogenetice, cancerigene şi fetotoxice ale unor pesticide (aldrin, DDT, dieltrin, dinaseb, dibromocloro-propan, silvex), în prezent se interzice utilizarea acestor substanţe atât pe plan internaţional cât şi la noi în ţară.

Irigarea solurilor cu apă din unele râuri (Olt, Argeş, Mureş, Prahova, Trotuş, Siret etc.) în care se deversează substanţe toxice şi produse petroliere, conduce în mod îngrijorător la acumularea progresivă a poluanţilor în sol, cu consecinţe grave asupra sănătăţii umane.

Dejecţiile provenite de la complexele de creştere a porcilor şi păsărilor, precum şi nămolul din staţiile de epurare, răspândite pe sol, poluează în prezent circa 900 hectare de teren.

Suprafeţe importante de terenuri sunt scoase din folosinţă agricolă, prin acoperirea lor cu diferite deşeuri şi reziduuri, care totalizează o cantitate de peste 297 milioane tone şi acoperă o suprafaţă de cca. 22 mii hectare.

Poluarea radioactivă s-a făcut simţită la noi în ţară mai ales după accidentul nuclear de la Cernobâl din anul 1986. Totuşi, din măsurătorile făcute în cele 24 staţii ale "Reţelei naţionale de supraveghere a radiactivităţii mediului înconjurător", rezultă că solul şi vegetaţia spontanee din România nu sunt poluate radioactiv.

Aspectele prezentate privind poluarea solurilor în România nu surprind decât o situaţie sintetică generală. Amploarea şi intensitatea reală a poluării solurilor, privite în detaliu, continuă să rămână în mare parte necunoscute. Se poate totuşi trage concluzia că situaţia actuală este gravă iar condiţiile de redresare sunt încă neclare. Acest fapt se datorează absenţei unui management performant al mediului la nivelul ţării, numărului redus de specialişti veritabili şi dotării tehnice necorespunzătoare.

2.6.3. Poluarea apelor subterane

Ca urmare a practicării unei agriculturi intensive, a dezvoltării industriilor extractive, a amenajării platformelor industriale, a urbanizării, a dotării insuficiente cu instalaţii edilitare a aşezărilor rurale, a deteriorării regimului hidrochimic a numeroase cursuri de apă care asigură alimentarea acviferelor, calitatea apelor subterane din România a înregistrat un declin considerabil în ultimii 30 de ani.

Gravitatea acestui declin reiese din utilizarea intensă a apelor subterane pentru asigurarea consumului zilnic de apă potabilă şi menajeră atât în mediul urban (45 % din necesar), cât mai ales în mediul rural, unde această resursă asigură aproximativ 95 % din necesar.

Investigarea sistematică a calităţii apelor subterane s-a făcut cu ajutorul a peste 3000 de foraje hidrogeologice de observaţii din cadrul Reţelei Hidrologice de Stat, distribuite proporţional în funcţie de importanţa rezervelor calitative şi cantitative a principalelor hidrostructuri.

Datele obţinute prin această investigare au fost prelucrate de către Institutul de Cercetări şi Inginerie a Mediului Bucureşti care a realizat prima bancă centralizată de date pentru problemele de calitate a apelor subterane şi care a întocmit hărţi tematice privind calitatea apelor subterane [46]. Astfel, în figura 2.6.2. sunt localizate geografic apele subterane freatice poluate cu metale grele, produse petrolifere şi substanţe organice.

Examinarea evoluţiei în timp a calităţii apelor subterane freatice din România pe baza activităţii de monitoring (1985 - 1993) a condus la conturarea unei situaţii grave, cu tendinţă de ascensiune negativă [53]. Astfel, în anul 1985 s-a constatat existenţa în stadiu incipient, la nivelul întregii ţări, a unei impurificări chimice sub formă difuză cu amoniu şi substanţe organice. Opt ani mai târziu (în 1993) această impurificare difuză era deja transformată în impurificare generală, la nivelul tuturor hidrostructurilor freatice. Investigaţiile au evidenţiat o creştere medie generală cu 0.5 - 1.5 mg/dm^3 a concentraţiei indicatorilor specifici de poluare şi o prezenţă nedorită, semnificativă a azotiţilor, germenilor patogeni, azotaţi, fosfaţi, pesticide etc.

Gradientul termic în apele subterane freatice a înregistrat o creştere sensibilă în special în raza intravilanului urban şi a platformelor industriale, creşteerile manifestându-se atât în sezonul rece cu 2-5^{0}C, cât şi în sezonul cald cu circa 8-10^{0}C. In unele situaţii s-a ajuns chiar la depăşirea limitelor de temperatură stabilite de STAS 1342-91. Creşterea temperaturii apelor subterane a favorizat intensificarea fenomenului de dizolvare a mineralelor din acvifer şi din acoperişul acestora, fapt soldat cu creşterea concentraţiilor de magneziu, calciu, sodiu, potasiu, carbonaţi, cloruri, sulfaţi etc.

Poluarea chimică cu substanţe de natură cert exogenă a determinat o creştere a concentraţiilor de substanţe organice, amoniu, azotaţi, azotiţi şi fosfaţi peste limitele de admisibilitate a utilizării apei subterane în scop potabil şi menajer. La acestea se mai adaugă şi prezenţa semnificativă a unor substanţe deosebit de toxice: fenoli, zinc, plumb, cadmiu, mangan etc.

Din punct de vedere microbiologic s-a evidenţiat o creştere substanţială peste limitele admisibile a numărului total de bacterii, bacterii coliforme, coliforme fecale şi uneori chiar enterovirusi.

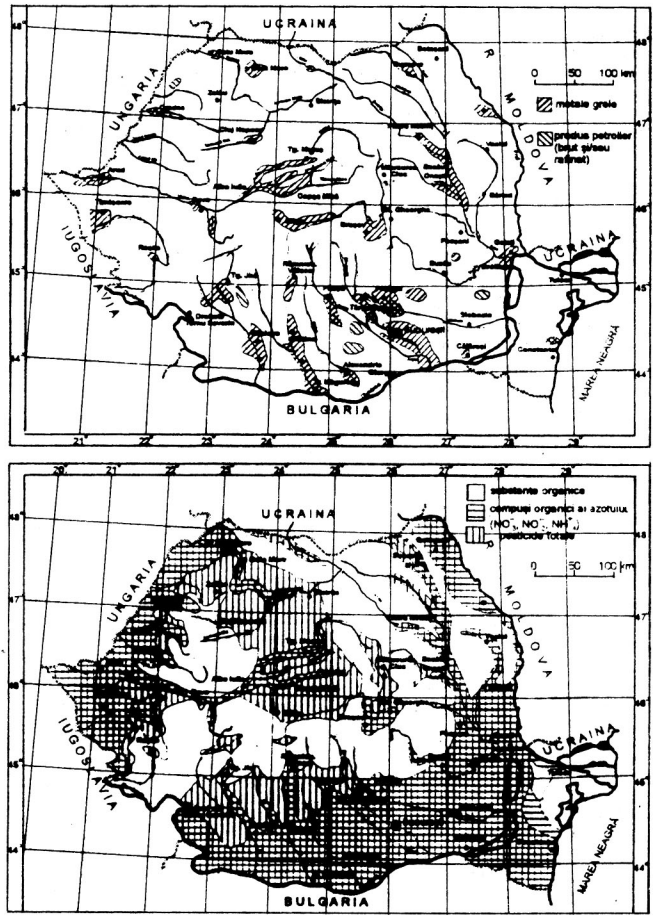


Fig. 2.6.2. Harta poluării apelor subterane freatice din România [46]

Această formă de poluare este prezentată mai ales în raza intravilanului rural, unde s-a constatat că 90 % din numărul total de fântâni investigate sunt contaminate biologic, concentrațiile de poluanți depășind limitele de admisibilitate stabilite apentru apa potabilă.

În luncile din culoarul râurilor Vișeu, Iza, Tisa, Someșul Mare, Someșul Mic, Someș, Crasna, Barcău, Crișul Repede, Crișul Alb, Mureș, Arieș, Târnave, Bega, Timiș, Jiu, Olt, Cibin, Argeș, Dâmbovnic, Dâmbovița, Ialomița, Prahova, Siret, Suceava, Bistrița, Trotuș, Bârlad, Buzău, Prut, Jijia și Bahlui, s-au semnalat impurificări liniare ale apelor subterane prin creșterea cu 2-5 mg/dm^3 a concentrațiilor principalilor indicatori specifici de poluare.

Concomitent cu poluarea generală lineară, în aceste zone s-au identificat și numeroase forme de poluare aureolară sau zonală, datorate pierderii permanente de ape uzate din rețelele de canalizare, latrinelor neimpermeabilizate și platformelor industriale necontrolate din punct de vedere ecologic.

Deși poluarea accidentală a pânzelor freatice cu produse petroliere, saramură, substanțe chimice toxice și substanțe solubilizate din depozitele de reziduuri industriale și menajere este frecvet întâlnită, ea este în mică măsură reflectată de Sistemul național de monitoring și din păcate, i se acordă o importanță relativ redusă.

Estimările efectuate de Institutul de Cercetare și Inginerie a Mediului București evidențiază că cca. 2/3 din resursele acviferului freatic din România prezintă un pericol potențial de risc pentru sănătatea consumatorilor pe termen scurt și imediat. Extinderea acestui areal contaminat se realizează cu o intensitate remarcabilă, ajungându-se în câțiva ani la afectarea tuturor categoriilor de surse de captare din freatic ce furnizează apă pentru consumul potabil și menajer.

In afara acestor efecte majore, s-a remarcat o degradare a potențialului de fertilitate a solului datorită poluării apei subterane și fluctuației nivelului piezometric al acesteia. De asemenea, apele subterane poluate și-au demonstrat agresivitatea chimică față de elementele din beton și din beton armat din componența construcțiilor și instalațiilor edilitare pozate în subteran.

La toate aceste efecte alarmante, datorate poluării apelor subterane, nu s-au găsit încă soluții viabile de remediere.

3. PREVENIREA POLUĂRII SOLURILOR ŞI APELOR SUBTERANE

Atât pentru sănătatea noastră cât şi pentru mediul înconjurător, e mult mai bine să previi decât să tratezi. Din păcate, în pofida multiplelor argumente de ordin tehnic şi economic, care susţin această afirmaţie, devenim îngrijoraţi doar după instaurarea maladiei, deşi am fi putut să o prevenim prin eforturi minime.

Mijloacele de prevenire a poluării solurilor şi apelor subterane pot fi instituţionale, legislativ - reglementare, financiare, conceptual - tehnice şi aplicativ - comportamentale.

Un rol important în cunoaşterea şi aplicarea mijloacelor de prevenire a poluării este deţinut de instituţiile statului angrenate în protecţia mediului, de managerii întreprinderilor, de învăţământ şi de presă.

Din gama extrem de amplă şi de diversificată a mijloacelor de prevenire a poluării solurilor şi apelor subterane, sunt redate în continuare, normele de calitate, principalele măsuri aplicativ - comportamentale şi prevenirea poluării captărilor de apă subterană.

3.1. NORME DE CALITATE A SOLURILOR ŞI APELOR SUBTERANE

Încadrându-se în categoria mijloacelor legislativ - reglementare de prevenire a poluării, normele de calitate au ca principală menire demarcarea limitei superioare de concentraţie a poluanţilor în solurile şi apele subterane, limită deasupra căreia pot fi afectate sănătatea umană şi echilibrul ecosistemelor.

Conştientizarea unor riscuri importante prin depăşirea pragului de admisibilitate stabilit conform normelor de calitate, reprezintă primul pas în prevenirea poluării.

3.1.1. Norme româneşti

Reglementările existente privitoare la calitatea solurilor din România sunt cuprinse în **Normele tehnice de protecţie a solului** instituite în 1977. [62] Aceste norme tehnice de protecţie a solului se limitează la prezentarea concentraţiilor maxim admisibile doar pentru unele săruri uşor solubile şi pentru unii ioni cu potenţial ridicat de mineralizare.

Astfel, în funcţie de conţinutul de săruri uşor solubile din sol şi adâncimea la care se situează, se admit, în scopul prevenirii poluării solului prin sărăturare secundară, următoarele limite maxime:

⇒ 0.10 (0.15) % în primii 50 cm de la suprafața solului;
⇒ 0.25 (0.35) % între 51 și 200 cm de la suprafața solului;
⇒ 0.60 (0.90) % între 201 și 300 cm de la suprafața solului. Primele valori se referă la cazurile când $Cl^- > SO_4^{-2}$ iar cele din paranteză la cazurile când $SO_4^{-2} > Cl^-$.

În funcție de conținutul de sodiu schimbabil (V_{Na}) din sol (exprimat în procente de miliechivalenți din capacitatea totală de schimb cationic -T) și adâncimea la care se situează, se admit următoarele limite maxime:
⇒ 5 % în primii 10 cm de la suprafața solului;
⇒ 10 % între 101 și 200 cm de la suprafața solului;
⇒ 15 % la o adâncime mai mare de 200 cm de la suprafața solului.

Prevenirea creșterii gradului de mineralizare a apelor freatice la niveluri dăunătoare calității solurilor este reglementată prin stabilirea următoarelor conținuturi maxime de săruri în aceste ape:
⇒ între 3 și 4 g/l, când $SO_4^{-2} > Cl^-$;
⇒ între 2 și 3 g/l, când $Cl^- > SO_4^{-2}$;
⇒ între 0.5 și 2 g/l, când $(CO_3^{-2} + CO_3H^-) > (Ca^{+2} + Mg^{+2})$ și CSR (carbonat de sodiu rezidual)este sub 1.25 mc/l.

În prezent, calitatea apelor subterane din România nu este reglementată prin norme specifice distincte. În schimb, există standarde care reglementează calitatea apei potabile (STAS 1342-91), a apei de suprafață (STAS 4706-88), a apei pentru irigarea culturilor agricole (STAS 9450-88), precum și prescripții pentru stabilirea gradului de agresivitate a apei față de betoane.

Nu ne propunem să facem o prezentare și o examinare minuțioasă a tuturor acestor standarde, pentru că în acest fel ne-am îndepărta de la obiectivul acestei lucrări.

Datorită faptului că apele subterane sunt destinate în principal consumului uman, în cele ce urmează sunt prezentate **condițiile impuse apei potabile prin STAS 1342-91**. Standardul se referă la apa potabilă, furnizată de instalațiile centrale sau sursele locale de alimentare cu apă, rezervoarele de înmagazinare transportabile, precum și la cea folosită pentru apa caldă menajeră (baie și bucătărie).

a) Indicatori organoleptici

Tabelul 3.1.1. Indicatori organoleptici

Caracteristici	Valori admise	Valori admise excepțional	Metode de analiză
Miros, grade, max.	2	2	STAS 6324-61
Gust	2	2	STAS 6324-61

b) Indicatori fizici

Tabelul 3.1.2. Indicatori fizici

Caracteristici	Valori admise	Valori admise excepţional	Metode de analiză
Concentraţia ionilor de hidrogen (pH)	6.5 ÷ 7.4	max. 8.5	STAS 6325-75
Conductivitate electrică [s/cm], max.	1000	3000	STAS 7722-84
Culoare, grade, max.	15	30	STAS 6322-61
Temperatură, ^{0}C, max.	22	temperatura naturală a sursei	STAS 6224-61
Turbiditate, grade, max.	5	10	STAS 6323-88

c) Indicatori chimici

c_1) Indicatori chimici generali

Tabelul 3.1.3. Indicatori chimici generali

Indicatori	Concen-traţia admisă	Concentraţie admisă excepţional	Metode de analiză
0	1	2	3
Aluminiu (Al^{3+}), mg/dm^3, max.	0.05	0.2	STAS 6326-90
Amoniac (NH_4), mg/dm^3, max.	0	0.5*	STAS 6328-85
Azotiţi (NO_2^-), mg/dm^3, max.	0	0.3*	STAS 3048/2-90
Calciu (Ca^{2+}), mg/dm^3, max.	100	180	STAS 3662-62
Clor rezidual în apa dezinfectată prin clorizare (Cl_2, mg/dm^3**)	-	-	STAS 6364-78
- la consumator		-	
- clor rezidual liber	0.10...0.25		
- clor rezidual total	0.10...0.28		
- la intrarea în reţea			
- clor rezidual liber, max.	0.50		
- clor rezidual total, max.	0.55		
Cloruri (Cl^-), mg/dm^3, max.	250	400	STAS 3049-88

Tabelul 3.1.3 (continuare)

0	1	2	3
Compuşi fenolici distilabili, mg/dm^3, max.	0.001	0.002	STAS 10266-87
Cupru (Cu^{2+}), mg/dm^3, max.	0.05	0.1	STAS 3224-69
Detergenţi sintetici anionici, mg/dm^3, max.	0.2	0.5	STAS 7576-66
Duritate totală, grade germane, max.	20	30	STAS 3026-76
Fier total (Fe^{2+} + Fe^{3+}), mg/dm^3, max.	0.1	0.3 (Fe^{2+} + Fe^{3+}+Mn)	STAS 3086-68
Fosfaţi (PO_4^{3-}), mg/dm^3, max.	0.1	0.5	STAS 3265-86
Magneziu (Mg^{2+}), mg/dm^3, max.	50***	80	STAS 6674-77
Mangan (Mn), mg/dm^3, max.	0.05	0.3 (Mn + Fe^{2+}+Fe^{3+})	STAS 3264-81
Oxigen dizolvat (O_2), mg/dm^3, min.	6	6	STAS 6536-87
Reziduu fix, mg/dm^3 , min. max.	100 800	30 1200	STAS 3638-76
Substanţe organice oxidabile, mg/dm^3, max. - prin permanganat de potasiu exprimate în: - CCO-Mn (O_2)	 2.5	 3.0	STAS 3002-85
- permanganat de potasiu ($KMnO_4$)	10	12	
- prin metoda de dicromat de potasiu, CCO-Cr(O_2	3	5	
Sulfaţi (SO_4^{2-}), mg/dm^3, max.	200	400	STAS 3069-87
Sulfuri şi hidrogen sulfurat (HS^-), mg/dm^3, max.	0	0.1*	STAS 7510-66
Zinc (Zn^{3+}), mg/dm^3, max.	5	7	STAS 6327-81

* Valorile sunt valabile numai pentru ape din surse subterane, provenite de la adâncimi mai mari de 60 m, neclorizate, cu condiţia ca apa să fie corespunzătoare din punct de vedere bacteriologic.

** Clorul rezidual liber trebuie să reprezinte minimum 80 % din clorul rezidual total.

**** In cazul când concentraţia sulfaţilor (SO_4^{2-}) depăşeşte 250 mg/dm^3, concentraţia maximă admisă pentru magneziu (Mg^{2+}) este de 30 mg/dm^3.

c_2) Indicatori chimici toxici

Tabelul 3.1.4. Indicatori chimici toxici

Indicatori	Concentraţia admisă	Metoda de analiză
Amine aromatice (fenil-B-naftalină), mg/dm^3, max.	0	STAS 11139-78
Arsen (As^{3+}), mg/dm^3, max.	0.05	STAS 7885-67
Azotaţi (NO^{3-}), mg/dm^3, max.	45	STAS 3048/1-77
Cadmiu (Cd^{2+}), mg/dm^3, max.	0.005	STAS ISO 5961 STAS 11184-78
Cianuri libere (CN^-), mg/dm^3, max.	0.01	STAS 10847-77
Crom (Cr^{6+}), mg/dm^3, max.	0.05	STAS 7884-67
Fluor (F), mg/dm^3, max.	1.2	STAS 6673-62
Hidrocarburi policiclice aromatice, µg/dm^3, max.	0.01	*
Mercur (Hg^{2+}), mg/dm^3, max.	0.001	STAS 10267-89
Nichel (Ni^{2+}), mg/dm^3, max.	0.1	*
Pesticide (insecticide organoclorurate, organofosforice, carbamice, erbicide), µg/dm^3, max. - fiecare componentă - suma tuturor componentelor din fiecare clasă	 0.1 0.5	STAS 12650-88
Plumb (Pb^{2+}), mg/dm^3, max.	0.005	STAS 6362-85
Seleniu, mg/dm^3, max.	0.01	STAS 12663-88
Trihalometani, mg/dm^3, max. - total - din care cloroform ($CHCl_3$)	 0.1 0.03	*
Uraniu natural, mg/dm^3, max.	0.021	STAS 12310-82

* Metodele de analiză sunt conform instrucţiunilor Ministerului Sănătăţii.

d) Indicatori radioactivi

Valorile maxime admise pentru indicatorii radioactivi corespund unui aport al apei potabile la doza pentru populaţie de 5 mrem/an 0.05 mSv/an) la un consum zilnic de 2 dm^3 de apă.

d_1) Activitatea globală alfa şi beta

Activitatea globală alfa şi beta, maxim admisă, se stabileşte în funcţie de aportul însumat maxim al radionuclidului radiu 226 alfa radioactiv şi al radionuclidului stronţiu 90 beta radioactiv şi este prezentată în tabelul 3.1.5.

Tabelul 3.1.5. Activitatea globală alfa şi beta

Activitatea globală max. *	Concentraţii admise ** Bq***/ dm^3	Concentraţii admise excepţional Bq***/ dm^3	Metoda de analiză
- alfa	0.1	2.3	STAS 100447/1-83
- beta	0	50	STAS 100447/2-83

* Nu include activitatea radonului şi tritiului

** In cazul în care concentraţiile admise sunt depăşite este necesară determinarea activităţii specifice a radionuclizilor prevăzuţi în tabelul 3.1.6.

*** 1 Bq = 27 pCI

d_2) Activitatea specifică admisă a fiecărui radionuclid prezent în apa potabilă este dată în tabelul 3.1.6.. In cazul în care există mai mulţi radionuclizi trebuie respectată relaţia:

$$\frac{A_1}{A_{a1}} + \frac{A_2}{A_{a2}} + \ldots \frac{A_i}{A_{ai}} \leq 1,$$

în care:

A_1, A_i - activitatea specifică a radionuclidului 1... i, în apa potabilă, în becquereli pe litru;

A_{a1} ... A_{ai} - activitatea specifică admisă pentru radionuclizii 1... i, în apa potabilă în becquereli pe litru;

Tabelul 3.1.6. Activitatea specifică admisă

Radionuclid	Activitatea specifică		Metode de analiză
	admisă Bq_2 / dm^3	admisă excepţional	
0	1	2	3
RADIONUCLID NATURAL			
Hidrogen 3 (tritiu)	4000	-	STAS 12293-85
Potasiu 40*	13.42	-	STAS 11592-83
Radon 222	300	-	STAS 12031-84
Radiu 226	0.088	0.5	STAS 10447/3-85
Radiu 228	0.1	-	**
Plumb 210	0.025	0.4	STAS 12435-85
Poloniu 210	0.136	-	STAS 12444-86
Uraniu natural***	0.59	1	STAS 12130-82
Toriu natural***	0.04	0.1	STAS 12130-82

Tabelul 3.1.6 (continuare)

0	1	2	3
RADIONUCLID ARTIFICIAL****			
Cobalt 58	60	-	**
Cobalt 60	10	-	**
Stronţiu 89	30	53	**
Stronţiu 90	0.55	-	STAS 12038-81
Iod 129	0.6	-	**
Iod 131	5	530	STAS 12218-84
Cesiu 134	4	-	**
Cesiu 137	5	600	STAS 12303-85
Americiu 241	0.1	-	**
Plutoniu 239	0.024	2.3	**

* 1 mg Potasiu 40 are activitatea de 0.31 Bq.

** Metodele de analiză sunt conform instrucţiunilor Ministerului Sănătăţii

*** 1 mg Uraniu natural (conţine toţi izotopii săi naturali) are activitatea de 25.35 Bq.

**** 1µg Toriu natural are activitatea de 0.041 Bq

***** Prezenţa radionucleizilor artificiali nu este permisă în sursele subterane de apă potabilă.

e) Indicatori bacteriologici

Tabelul 3.1.7. Indicatori bacteriologici

Felul apei potabile	Numărul total de bacterii care se dezvoltă la $37^0C/cm^3$ (UFC/cm^3) *	Numărul probabil de bacterii coliforme (coliformi totali/100 cm^3)	Numărul probabil de bacterii coliforme termotolerante (coliformi fecali/100 cm^3)	Numărul probabil de streptococi fecali/100 cm^3	Metode de analiză
0	1	2	3	4	5
Apă furnizată de instalaţii centrale urbane şi rurale cu apă dezinfectată:					
- punct de intrare în reţea	sub 20	0	0	0	STAS 3001-91
- punct din reţeaua de distribuţie	sub 20	0***	0	0	

Tabelul 3.1.7 (continuare)

0	1	2	3	4	5
Apă furnizată de instalaţii centrale urbane şi rurale cu apă nedezinfectată:					
- punct de intrare în reţea	sub 100	sub 3	0	0	STAS 3001-91
- punct din reţeaua de distribuţie	sub 100	sub 3***	0	0	
Apă furnizată din surse locale (fântâni, izvoare etc.)	sub 300	sub 10	sub 2	sub 2	

* UFC = unităţi formatoare de colonii

** In 95 % din probele analizate în cursul anului, în cazul debitelor mari şi a unui număr suficient de recoltări. Ocazional, fără a depăşi 5 % din probele analizate şi niciodată în recoltări consecutive, se admite max. 3/100 cm^3.

*** In 95 % din probele analizate în cursul anului, în cazul debitelor mari şi a unui număr suficient de recoltări. Ocazional, fără a depăşi 5 % din probele analizate şi niciodată în recoltări consecutive, se admit sub 10/100 cm^3.

f) Indicatori biologici

Tabelul 3.1.8. Indicatori biologici

Indicatori	Concentraţii admise	Metode de analiză
Volumul sestonului obţinut prin filtrare pe fileu planctonic, cm^3/m^3, max:		STAS 6329-77
- în instalaţii centrale	1	
- în instalaţii locale	10	
Organisme animale, vegetale şi particule vizibile cu ochiul liber	lipsă	
Organisme animale microscopice, număr/dm^3, max.	20	
Organisme care prin înmulţire în masă modifică proprietăţile organoleptice sau fizice ale apei în 100 dm^3	lipsă; se admit exemplare izolate (în funcţie de specie)*	
Organisme indicatoare de poluare	lipsă	
Organisme dăunătoare sănătăţii: ouă de geohelminţi, chisturi de giardia, protozoare intestinale patogene	lipsă	

* Organismele care se admit în exemplare izolate se vor stabili de către Ministerul Sănătăţii.

3.1.2. Norme internaţionale

Nivelul concentraţiei acceptabile pentru diferiţi poluanţi în sol şi în apa subterană este riguros stabilit atât în unele state europene (Olanda, Germania, Marea Britanie), cât şi în SUA, Canada şi Australia. Alături de acest nivel care corespunde adesea cu fondul geochimic natural al zonei investigate, unele norme internaţionale prevăd alte două niveluri de concentraţie a poluanţilor: nivelul de alertă şi nivelul de intervenţie curativă. In continuare sunt prezentate normele aplicate în Olanda şi în Québec (Canada), norme de referinţă pe plan mondial.

a) Normele aplicate în Olanda au înregistrat o evoluţie continuă începând din anul 1983. Ultima versiune a acestor norme datează din anul 1994 şi comportă două niveluri de concentraţie a poluanţilor: nivelul A - concentraţii normale acceptabile şi nivelul C- concentraţii deasupra cărora sunt necesare măsuri de intervenţie curativă (concentraţii maxim admisibile).Întocmirea acestor norme s-a făcut pe baza unui important număr de teste de toxicitate asupra florei şi faunei. Pentru fiecare specie testată s-a determinat concentraţia maximă fără efect constatat (NOEC) iar în final s-a exprimat grafic distribuţia frecvenţei acestor concentraţii maxime pentru toate speciile testate (fig. 3.1.1.). Valoarea C din grafic corespunde concentraţiei de poluant până la care nu s-au constatat efecte nefaste pentru 50 % din speciile testate. Această valoare a fost în continuare ajustată funcţie de toxicitatea pentru om şi funcţie de mobilitatea poluanţilor în mediu.

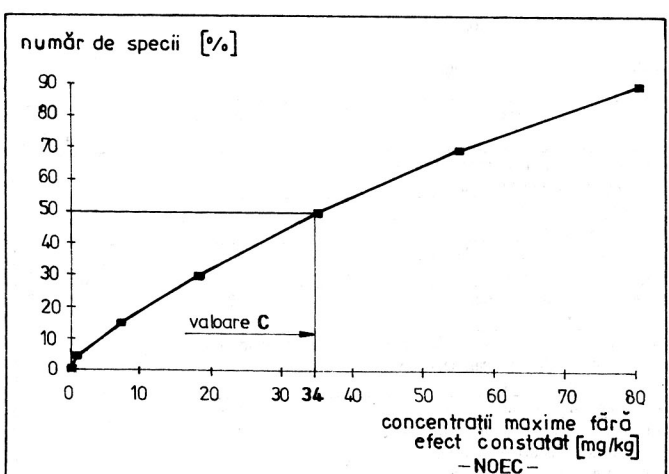


Fig. nr. 3.1.1. Distribuţia frecvenţei concentraţiilor maxime fără efect constatat NOEC

Intre nivelurile A şi C de concentraţie stabilite de ultimele norme olandeze se află o zonă de incertitudine, unde se recomandă executarea unor investigaţii suplimentare.

Tabelul 3.1.9. Normele olandeze (1994) - Valorile indicative ale poluanţilor în sol şi în apa subterană [3]

Poluanţi	SOL [mg/kg de sol uscat] ppm		APĂ SUBTERANĂ [μg/l] ppb	
	Valoare de bază A	Valoare de intervenţie C	Valoare de bază A	Valoare de intervenţie C
0	1	2	3	4
Metale				
Crom (Cr)	100	380	1	30
Cobalt (Co)	20	240	20	100
Nichel (Ni)	35	210	15	75
Cupru (Cu)	36	190	15	75
Zinc (Zn)	140	720	65	800
Arsen (As)	29	55	10	60
Molibden (Mo)	10	200	5	300
Cadmiu (Cd)	0.8	12	0.4	6
Bariu (Ba)	200	625	50	625
Mercur (Hg)	0.3	10	0.05	0.3
Plumb (Pb)	85	530	15	75
Poluanţi minerali				
Cianuri (libere)	1	20	5	1500
Cianuri complexate ph<5	5	650	10	1500
Cianuri complexate ph>5	8	50	10	1500
Tiocianaţi (total)	-	20	-	1500
Compuşi aromatici				
Benzen	0.05	1	0.2	30
Etilbenzen	0.05	50	0.2	150
Toluen	0.05	130	0.2	1000
Xileni	0.05	52	0.2	70
Fenol	0.05	40	0.2	2000
Crezoli (total)	-	5	-	200
Catechol	-	20	< l.d.	1250
Rezorcinol	-	10	-	600
Hidrochinonă	-	10	-	800
Hidrocarburi policiclice				
Naftalină	0.015	-	0.1	70
Antracen	0.050	-	0.02	5
Fenantren	0.045	-	0.02	5

Tabelul 3.1.9 (continuare)

0	1	2	3	4
Fluorantren	0.015	-	0.005	1
Benzo(a)antracen	0.020	-	0.002	0.5
Crisen	0.020	-	0.001	0.05
Benzo(k)fluorantren	0.025	-	0.001	0.05
Benzo(a)piren	0.020	-	0.001	0.05
Benzo(g,h,i)perilen	0.020	-	0.0002	0.05
Indeno(1,2,3)piren	0.025	-	0.0004	0.05
H, A, P (total)	1	40	-	-
Hidrocarburi clorate				
1,2 Dicloretan	-	4	0.01	400
Diclormetan	< l.d.	20	0.01	1000
Tetraclormetan	0.001	1	0.01	10
Tetracloetilină	0.01	4	0.01	40
Triclormetan	0.001	10	0.01	400
Tricloretilenă	0.001	60	0.01	500
Clorură de vinil	-	0.1	-	0.7
Clorbenzeni (total)	-	30	-	-
Monoclorbenzen	< l.d.	-	0.01	180
Diclorbenzen	0.01	-	0.01	50
Triclorbenzen	0.01	-	0.01	10
Tetraclorbenzen	0.01	-	0.01	2.5
Pentaclorbenzen	0.0025	-	0.01	1
Hexaclorbenzen	0.0025	-	0.01	0.5
Clorofenoli (total)	-	10	-	-
Monoclorofenoli (total)	0.0025	-	0.25	100
Diclorofenoli (total)	0.003	-	0.08	30
Triclorofenoli (total)	0.001	-	0.025	10
Tetraclorofenoli (total)	0.001	-	0.01	10
Pentaclorofenol	0.002	5	0.02	3
Cloronaftalină	-	10	-	6
PCB (total)	0.02	1	0.01	0.01
Pesticide				
DDT/DDE/DDD	0.0006	4	-	0.01
Drin	-	4	-	0.1
Aldrin	0.0025	-	-	-
Dieldrin	0.0005	-	0.2 ng/l	-
Endrin	0.001	-	-	-
Compuşi HCH	-	2	-	1
α - HCH	0.0025	-	-	-
β - HCH	0.001	-	-	-
γ - HCH	0.05 μg/kg	-	0.2 ng/l	-
Carbaril	-	5	0.01	0.1

Tabelul 3.1.9 (continuare)

0	1	2	3	4
Carbofuran	-	2	0.01	0.1
Maneb	-	35	-	0.1
Atrazin	0.05 µg/kg	6	0.0075	150
Alţi compuşi				
Ciclohexanonă	0.1	270	0.5	15000
Ftalaţi (total)	0.1	60	0.5	5
Uleiuri minerale	50	5000	50	600
Piridină	0.1	1	0.5	3
Stiren	0.1	100	0.5	300
Tetrahidrofuran	0.1	0.4	0.5	1
Tetrahidrotiofen	0.1	90	0.5	30

b) Normele aplicate în Québec (Canada) au fost oficializate în anul 1988 şi comportă trei niveluri valorice de concentraţie a poluanţilor în sol şi în apa subterană:

⇒ Nivelul A înseamnă că solul sau apa subterană sunt nepoluate;

⇒ Plaja A-B înseamnă că solul sau apa subterană sunt poluate, dar nu se impune o depoluare a acestora, indiferent de modul de utilizare a terenului aferent;

⇒ Plaja B-C impune depoluarea, dacă terenul aferent este de tip agricol sau rezidenţial;

⇒ Nivelul C stabileşte pragul concentraţiilor deasupra căruia se impune depoluarea indiferent de modul de utilizare a terenului aferent.

Tabelul 3.1.10. Normele canadiene (Québec - 1988) - Valorile indicative ale poluanţilor în sol şi în apa subterană [37]

Poluanţi	SOL [mg/kg de sol uscat] ppm			APĂ SUBTERANĂ [µg/l] ppb		
	Valoare de bază A	Valoare de alertă B	Valoare de inter-venţie C	Valoare de bază A	Valoare de alertă B	Valoare de inter-venţie C
0	1	2	3	4	5	6
Metale						
Argint (Ag)	2	20	40	5	50	200
Arsen (As)	10	30	50	5	50	100
Bariu (Ba)	200	500	2000	50	1000	2000
Cadmiu (Cd)	1.5	5	20	1	5	20
Cobalt (Co)	15	50	300	10	50	200
Crom (Cr)	75	250	800	15	40	500
Cupru (Cu)	50	100	500	25	500	1000
Staniu (Sn)	5	50	300	10	30	150

Tabelul 3.1.10 (continuare)

0	1	2	3	4	5	6
Mercur (Hg)	0.2	2	10	0.1	0.5	1.0
Molibden(Mo)	2	10	40	5	20	100
Nichel (Ni)	50	100	500	10	250	1000
Plumb (Pb)	50	200	600	10	50	100
Seleniu (Se)	1	3	10	1	10	50
Zinc (Zn)	100	500	1500	50	5000	10000
Poluanţi minerali						
NH4	-	-	-	200	500	1500
Br dizolvat	-	-	-	100	500	2000
Br disponibil	20	50	300	-	-	-
CN reactiv	1	10	100	40	200	400
CN total	5	50	500	40	200	400
F dizolvat	-	-	-	300	1500	4000
F disponibil	200	400	2000	-	-	-
PO_4 (în P)	-	-	-	50	100	700
NO_3 (în N)	-	-	-	10	10000	-
NO_2 (în N)	-	-	-	20	1000	-
H_2S	-	-	-	10	50	500
S total	500	1000	2000	-	-	-
Compuşi aromatici monociclici volatili						
Benzen	< 0.1	0.5	5	<0.5	1	5
Etilbenzen	< 0.1	5	50	<0.5	50	150
Toluen	<0.1	3	30	<0.5	50	100
Monoclorbenzen	<0.1	1	10	<0.1	2	5
1,2 Diclorbenzen	<0.1	1	10	<0.1	2	5
1,3 Diclorbenzen	<0.1	1	10	<0.1	2	5
1,4 Diclorbenzen	<0.1	1	10	<0.1	2	5
Xilen	<0.1	5	50	<0.5	20	60
Stiren	<0.1	5	50	<0.5	40	120
Compuşi fenolici						
Cf. neclorați	<0.1	1	10	<1.0	3	20
Clorofenoli	<0.1	0.5	5	<1.0	2	5
Hidrocarburi aromatice, policiclice						
Benzo(a)antracen	<0.1	1	10	<0.1	0.5	2
1,2 Benzantracen 7,2 dimetil	<0.1	1	10	<0.1	0.2	1
Dibenzo(a,h)antracen	<0.1	1	10	<0.1	0.2	1
Crisen	<0.1	1	10	<0.1	1	5
3 Metilcolantren	<0.1	1	10	<0.1	0.2	1

Tabelul 3.1.10 (continuare)

0	1	2	3	4	5	6
Benzo(b)fluorantren	<0.1	1	10	<0.1	0.2	1
Benzo(j)fluorantren	<0.1	1	10	<0.1	0.2	1
Benzo(k)fluorantren	<0.1	1	10	<0.1	0.2	1
Benzo(g,h,i)pirilen	<0.1	1	10	<0.1	0.2	1
Benzo(c)fenantren	<0.1	1	10	<0.1	0.5	2
Piren	<0.1	10	100	<0.2	7	30
Benzo(a)piren	<0.1	1	10	<0.1	0.2	1
Dibenzo(a,h)piren	<0.1	1	10	<0.1	1	5
Dibenzo(a,i)piren	<0.1	1	10	<0.1	1	5
Dibenzo(a,l)piren	<0.1	1	10	<0.1	1	5
Indeno(1,2,3,c,d)piren	<0.1	1	10	<0.1	1	5
Acenaften	<0.1	10	100	<0.5	20	30
Acenaftilenă	<0.1	10	100	<0.5	10	20
Antracen	<0.1	10	100	<0.2	7	20
Fluorantren	<0.1	10	100	<0.1	2	10
Fluoren	<0.1	10	100	<0.1	2	10
Naftalină	<0.1	5	50	<0.2	10	30
Fenantren	<0.1	5	50	<0.1	1	5
HAP însumate	1	20	200	0.2	10	50
Alte hidrocarburi clorate						
Hidrocarbură alifatică singulară	<0.3	5	50	<1	10	50
Hidrocarburi alifatice însumate	<0.3	7	70	<1	15	70
Clorobenzen singular	<0.1	2	10	<0.3	2	5
Clorobenzeni însumaţi	0.1	4	20	0.3	4	10
Hexaclorbenzen	<0.1	2	10	<0.1	0.5	2
Bifenili policloraţi	<0.1	1	10	<0.1	0.2	1
Pesticide						
Aldrin+deldrin	-	-	-	0.05	0.7	2
Clordan	-	-	-	0.05	0.7	2
DDT	-	-	-	0.005	30	60
Endrin	-	-	-	0.05	0.2	0.5
Epoxid de heptaclor	-	-	-	0.05	3	5
Lindan	-	-	-	0.05	4	10
Metoxiclor	-	-	-	0.05	100	200
Carbaril	-	-	-	0.05	70	150
Carbofuran	-	-	-	0.05	70	150
Diazinon	-	-	-	0.05	14	30

Tabelul 3.1.10 (continuare)

0	1	2	3	4	5	6
Fenitrothion	-	-	-	0.05	7	20
Parathion	-	-	-	0.05	35	70
Parathionmetil	-	-	-	0.05	7	20
Diquat	-	-	-	0.05	50	100
Paraquat	-	-	-	0.05	7	20
Picloram	-	-	-	0.05	1	2
Pesticide însumate	0.1	2	20	0.05	100	200
Alţi poluanţi						
Compuşi fenolici	<0.1	1	10	1.0	2	5
Benzină	<100	150	800	<1000	1500	3000
Uleiuri şi unsori minerale	<100	1000	5000	< 100	1000	5000

3.2. MĂSURI REGLEMENTARE ŞI APLICATIV - COMPORTAMENTALE PRIVIND PREVENIREA POLUĂRII SOLURILOR ŞI APELOR SUBTERANE

Conduita practică de zi cu zi a omului în relaţia sa cu mediul înconjurător este esenţială pentru prevenirea poluării. În vederea orientării acestei conduite, în sensul protecţiei solului şi apelor subterane, au fost instituite măsuri specifice de prevenire atât pe plan mondial, cât şi la nivelul ţării noastre. Astfel, Directivele Comunităţii Economice Europene privind protecţia apelor şi gestiunea deşeurilor [65] cuprind măsuri adecvate de conduită, destinate prevenirii şi limitării poluării.

In România, prin Ordinul Ministerului Sănătăţii nr. 981/22.06.94 [63], au fost aprobate Normele de igienă privind mediul de viaţă al populaţiei, norme care cuprind reglementări referitoare la prevenirea poluării solurilor şi apelor subterane. La acestea se adaugă Normele tehnice de protecţie a solului (1977), menţionate deja în subcapitolul 3.1. şi Hotărârea nr.101/03.04.1997, pentru aprobarea Normelor speciale privind caracterul şi mărirea zonelor de protecţie sanitară [64], norme ale căror referiri la sursele de apă subterană sunt tratate mai pe larg în subcapitolul 3.3.

Dacă problema reglementării este în mare parte rezolvată, dificultăţile legate de cunoaşterea reglementărilor şi mai ales de aplicarea lor, dovedesc o persistenţă remarcabilă. Surmontarea lor este posibilă doar printr-un mecanism comun de educaţie civic-ecologică şi constrângere fermă.

3.2.1. Prevenirea poluării domestice

In scopul prevenirii poluării domestice a solurilor şi apelor subterane, se au în vedere următoarele:

- ✓ Amplasarea locuinţelor şi dependinţelor acestora pe terenuri sigure, cu posibilităţi de alimentare cu apă, de îndepărtare şi neutralizare a apelor meteorice, a apelor uzate şi a reziduurilor, precum şi de dezvoltare normală a zonei verzi şi de recreaţie şi odihnă.
- ✓ Instituirea unor zone adecvate de protecţie sanitară a captărilor de apă

subterană, potabilă (amplasarea acestora în amonte de orice sursă poluantă, împrejmuirea pe o rază de 3 m, taluzarea terenului în jur, impermeabilizarea pereților, acoperirea cu capac etc.).

✓ Îndepărtarea apelor uzate menajere numai prin rețeaua de canalizare publică, iar în lipsa acesteia, prin instalații și amenajări proprii, care se vor executa și exploata astfel încât să nu provoace disconfortul și îmbolnăvirea populației.

✓ Gunoaiele menajere și alte reziduuri domestice se vor depozita în spații special amenajate, bine izolate, astfel încât impactul asupra mediului ambiant să fie nul.

✓ Canalele deschise pot fi folosite numai pentru evacuarea apelor meteorice.

✓ Supravegherea și întreținerea corectă a rețelei de canalizare, pentru a evita contaminarea solului și a apei freatice prin scăpărări necontrolate.

3.2.2. Prevenirea poluării industriale

Poluarea solurilor și acviferelor, datorată obiectivelor industriale, poate fi prevenită în fazele de concepție, construcție, exploatare, închidere și abandon.

Concepția de amplasare a unei întreprinderi industriale trebuie să țină seama de două aspecte esențiale:

- natura și situația surselor de contaminare reale sau potențiale, generate de întreprindere;
- vulnerabilitatea solului și apelor subterane la poluarea specifică întreprinderii.

Soluțiile tehnice stabilite de proiectant trebuie să se sprijine pe studii de sol și hidrogeologie, în scopul asigurării unui impact minim al obiectivului asupra solului și asupra apelor subterane.

Funcție de datele acestor studii se va decide în faza de concepție căutarea unui alt amplasament, impermeabilizarea zonei, asigurarea unor echipamente speciale de prevenire a poluării etc.

Lucrările de construcție a întreprinderii nu trebuie să fie demarate înaintea asigurării spațiilor de depozitare corectă a materialelor și produselor, astfel încât mediul înconjurător să nu fie afectat.

Prevenirea poluării industriale, datorate activității de exploatare a întreprinderilor, poate îmbrăca forme variate, funcție de specificul activității desfășurate. Iată doar câteva posibilități de prevenire legate de exploatarea industrială:

♦ Înmagazinarea lichidelor cu potențial de poluare, în rezervoare sigure, rezistente la deteriorare mecanică și la coroziune. Dacă aceste rezervoare sunt subterane, se recomandă ca pereții lor să fie dubli, cu peretele exterior din cărămidă.

♦ Depozitarea reziduurilor industriale pe soluri argiloase impermeabile (cu ape subterane la mare adâncime), prevăzute cu sisteme corespunzătoare de drenare și neutralizare a substanțelor lixiviate. Dacă nu există condiții naturale favorabile unei depozitări corecte, se vor construi ecrane impermeabile din argilă, beton, plastic etc., pe radierul și taluzurile depozitelor, cu scopul de a împiedica

infiltrarea substanţelor nocive în sol şi în pânza freatică.

- Asigurarea unor bazine de colectare a substanţelor cu potenţial de poluare, în cazul unor avarii sau accidente industriale.
- Diminuarea generării şi redepunerii efluenţilor gazoşi, prin aplicarea unor tehnologii nepoluante sau prin utilizarea unor echipamente performante de depoluare.

Închiderea şi abandonul întreprinderilor industriale trebuie să se facă după un program minuţios, care să prevadă măsuri de prevenire a poluării pe termen scurt, mediu şi lung. In această perioadă se recomandă urmărirea parametrilor de calitate a factorilor de mediu şi în caz de necesitate se va interveni prin tehnici curative, în scopul readucerii acestor parametri la valori normale.

3.2.3. Prevenirea poluării agricole

Este cunoscut faptul că poluarea difuză a solurilor şi a apelor subterane se datorează în principal utilizării substanţelor fertilizante şi a pesticidelor. Cronicizarea acestei poluări se datorează, în cea mai mare parte, administrării excedentare a acestor substanţe pe sol, precum şi unor practici agricole necorespunzătoare.

Poluarea solului şi a apei subterane cu îngrăşăminte chimice ce au un potenţial ridicat de acidifere, poate fi prevenită prin:

- Folosirea sortimentelor de îngrăşăminte cu azot, fără potenţial de acidifere, pe soluri moderat şi slab acide (pH între 5.8 şi 6.8);
- Administrarea pe aceste soluri a unor amendamente calcice în cantităţile necesare combaterii acidiferii, cantităţi care pot fi de ordinul a 150-300 kg $CaCO_3$/ha.

Prevenirea poluării chimice, biologice şi radioactive a solului se face prin următoarele măsuri principale:

- Folosirea în agricultură numai a pesticidelor şi a produselor de uz fitosanitar omologate de "Comisia Interministerială pentru avizarea pesticidelor şi a altor produse de uz fitosanitar, în România".
- Administrarea pesticidelor numai prin unităţi fitosanitare autorizate, sub supravegherea riguroasă a specialiştilor, şi ţinerea lor la zi, pe parcele şi culturi, a evidenţei tratamentelor aplicate, astfel încât să se evite acumularea substanţelor toxice în sol şi în apa subterană.
- Aplicarea pe sol a îngrăşămintelor organice şi minerale numai în conformitate cu recomandările şi instrucţiunile emise de organele autorizate, care trebuie să aibă în vedere prevenirea dozării excesive şi evitarea deteriorării calităţii solului şi a apei freatice. Normele de folosire a îngrăşămintelor trebuie să prevadă modul şi perioadele de administrare a acestora, precum şi dozele optime, care nu au impact negativ asupra mediului înconjurător.

Nămolurile de la staţiile de epurare orăşeneşti pot fi utilizate numai după o tratare adecvată (fermentate, pasteurizare, distrugerea bacteriilor, eliminarea metalelor grele etc.).

- Utilizarea pentru irigarea culturilor agricole numai a apelor care satisfac condiţiile impuse de STAS-9450-88, "Apă pentru irigarea culturilor agricole".

Toate aceste măsuri se integrează în cultura ecologică, definită ca "sistem prin care se promovează cultivarea pământului prin mijloace capabile să mențină un echilibru între agrosisteme și ambianță, generând agroclimaturi specifice, favorabile conservării tuturor elementelor și proceselor pozitive ce intră în alcătuirea sistemelor agricole contemporane și viitoare" (I.Puia și V.Soran, 1984).

3.2.4. Prevenirea poluării generate de transport

In linii mari, există trei căi majore de acțiune pentru prevenirea poluării generate de transport:

a) Utilizarea unor carburanți care prin ardere să nu elibereze noxe periculoase pentru mediul ambiant și pentru sănătatea umană, putându-se da în acest sens ca exemplu benzina fără plumb și motorina de calitate superioară, care contribuie în mod simțitor la reducerea poluării cu metale grele și a poluării acide.

b) Folosirea unor motoare cu ardere internă performante, corect reglate și prevăzute cu echipamente de epurare, în vederea asigurării unei combustii avansate și pentru reținerea noxelor periculoase.

c) Exploatarea, întreținerea și supravegherea mijloacelor și căilor de transport în condiții de siguranță sporită. Astfel:

- Se recomandă ca transportul lichidelor nocive pe uscat, în containere cisternă, să se facă aplicând următoarele măsuri de prevenire a poluării: compartimentarea cisternelor când acestea depășesc 5 m^3; protejarea suplimentară a cisternelor de șocuri în față și în spate; rigidizarea suplimentară a caroseriei, pentru a suporta mai bine eventualele șocuri; reducerea oboselii șoferului, etc.
- Se impune protejarea și supravegherea canalelor de ape uzate și a conductelor de transport ale substanțelor lichide cu potențial de poluare. Atât canalele cât și conductele trebuie să fie de bună calitate iar etanșarea să se facă foarte atent. Izolația, protecția catodică și utilizarea detectoarelor magnetice, asigură, în genere, o protecție eficientă a conductelor de transport.
- Este necesară instruirea periodică a personalului însărcinat cu transportul substanțelor cu potențial de poluare.

3.3. PREVENIREA POLUĂRII CAPTĂRILOR DE APĂ SUBTERANĂ

Prevenirea poluării captărilor de apă potabilă subterană și evitarea riscului de provocare a unor maladii, se asigură în prezent prin stabilirea în jurul acestor captări a unor zone de protecție dimensionate după criterii precise sau calculate pe baza unor metode empirice. Dimensionarea acestor zone de protecție sanitară are în vedere următorii factori locali (naturali și artificiali) care pot interveni în contaminarea apei subterane:

- obiectivele social-economice existente în vecinătatea captărilor, volumul lor de activitate și potențialul de impurificare ce-l reprezintă;
- dispoziția și caracteristicile geologice și geotehnice ale straturilor situate deasupra pânzelor acvifere captate;
- adâncimea stratului acvifer și caracteristicile sale hidrogeologice;

- caracteristicile morfologice ale terenului;
- regimul debitelor de apă preluate din captarea respectivă;
- utilizarea suprafeţelor de teren aferente captării;
- condiţiile de calitate ale apelor de suprafaţă în cazurile când pânzele acvifere sunt îmbogăţite artificial cu astfel de ape.

In România, prin Hotărârea nr. 101/03.04.1997 pentru aprobarea Normelor speciale privind caracterul şi mărirea zonelor de protecţie sanitară [64], sunt instituite trei zone de protecţie, cu grade diferite de risc faţă de factorii de poluare: zona I de protecţie sanitară cu regim sever, zona II de protecţie sanitară cu regim de restricţie şi zona III de protecţie hidrogeologică.

Mărimea **zonei I de protecţie sanitară cu regim sever** se determină astfel încât să fie asigurată o durată de parcurs de minimum 20 zile pentru orice picătură de apă - presupusă contaminată - care s-ar infiltra la limita acestei zone şi ar ajunge la locul de captare a apei. In orice caz, această distanţă nu va fi mi mică de 50 m în amonte de captare, faţă de sensul de curgere a apei. Pe direcţia aval de captare, distanţa poate fi micşorată, dar nu mai puţin de 20 m.

In zona de protecţie sanitară cu regim sever se interzice: accesul persoanelor străine, utilizarea îngrăşămintelor de orice natură pentru culturile agricole, irigarea acestor culturi, accesul animalelor, existenţa oricăror construcţii sau amenajări nelegate de exploatarea sursei, extragerea de materiale de construcţii, efectuarea de explozii sau excavaţii, depozitarea de materiale etc.

Zona II de protecţie sanitară cu regim de restricţie cuprinde teritoriul care înconjoară zona de protecţie cu regim sever şi este dimensionată astfel încât să asigure protecţia faţă de contaminarea bacteriană şi impurificarea chimică ce s-ar putea produce ca urmare a folosirii suprafeţelor aferente şi a activităţii industriale sau a altor activităţii legate de exploatarea solului şi a subsolului. In acest scop, se are în vedere ca durata de parcurs a unei particule de apă - presupusă contaminată sau impurificată - să fie de cel puţin 50 de zile de la punctul de infiltrare până la limita zonei de protecţie sanitară cu regim sever.

Zona III de protecţie hidrogeologică, cea mai îndepărtată de punctul de prelevare a apei, limitrofă de protecţie sanitară cu regim de restricţie, are rolul de a asigura protecţia faţă de orice substanţe greu degradabile sau nedegradabile şi regenerarea debitului prelevat prin lucrări de captare. Această zonă este subîmpărţită în zonele III A şi III B, în funcţie de extinderea areală mare a acviferului, de grosimea mică a zonei de aeraţie şi de vitezele mari de curgere a apei în acvifer.

Pentru acviferele de adâncime, la care depozitele din acoperiş conferă arealelor o protecţie naturală împotriva factorilor poluanţi, iar în vecinătatea lucrărilor de captare s-au luat toate măsurile pentru evitarea contaminării sau a impurificării apelor subterane, protecţia sanitară se realizează numai prin instituirea zonei de protecţie sanitară cu regim sever.

In străinătate zonele stabilite pentru protecţia captărilor de apă subterană potabilă diferă de la o ţară la alta (tabelul 3.3.1.).

Tabelul 3.3.1 Comparaţie între zonele de protecţie a captărilor de apă din diferite ţări ale lumii [4]

RFG	Finlanda	Elveţia	Ungaria	Suedia	Norvegia	Rusia	Olanda	Belgia	SUA
zona 1 în jurul puţurilor 10÷100 m	zonă de prelevare 20÷25m	zona 1 5÷20m	zonă de protecţie imediată	zona din jurul puţurilor	zona din jurul puţurilor 10÷30m	zona 1 15÷50m	zona din jurul puţurilor	zona 1 1 zi >100m	zona 1 30 m
zona 2 50 zile	protecţie apropiată 60 zile	zona 2 10 zile > 100m	60 zile	protecţie apropiată > 60 zile > 100m	zona 2 60 zile	zona 2 100÷400 zile	zona 2 50÷60 zile >30m	zona 2 60 zile 100-300	zona 2 50 zile 165 m
zona 3A 2 km zona 3 B > 2Km	zonă de protecţie exterioară	zona 3 > 200m zona 3A zona 3B	protecţie hidro-geologică 25÷100m protecţie regională	zonă de protecţie exterioară	zonă de infiltraţie	zona 3 depinde de timp	zona 3A 10 ani >800m zona 3 B 25 ani	zona 3 2000m	zona 3 150 ani minim

Pentru dimensionarea zonelor de protecţie a captărilor de apă subterană, Rehse [4] a propus o metodă empirică de calcul a capacităţii de reţinere a poluanţilor de către mediul subteran pe traseul de transport al acestora de la suprafaţa solului spre locul de captare a apei subterane.

S-a pornit de la prezumţia că poluanţii străbat vertical zona nesaturată şi orizontal zona saturată. Autorul defineşte, funcţie de tipul diferitelor strate de roci întâlnite de apele poluate, înălţimea, respectiv lungimea traseului care corespunde unei reţineri totale a poluanţilor în zona nesaturată (tab. 3.3.2.) şi în zona saturată (tab. 3.3.3.)

Tabelul 3.3.2. Capacitatea de reţinere a poluanţilor de către zona nesaturată

M	Roci nesaturate	H [m]	I = 1/H
1	Humus, 5÷10 % humus, 5÷10 % argilă	1.2	0.8
2	Argilă fără fisuri de contracţie, praf argilos, nisip foarte argilos	2	0.5
3	Praf argilos până la praf	2.5	0.4
4	Praf, nisip prăfos, nisip puţin prăfos şi puţin argilos	3.0÷4.5	0.33÷0.22
5	Nisip fin până la mijlociu	6	0.17
6	Nisip mijlociu până la grosier	10	0.1
7	Nisip grosier	15	0.07
8	Pietriş prăfos, bogat în nisip şi în argilă	8	0.13
9	Pietriş puţin prăfos cu mult nisip	12	0.08
10	Pietriş fin până la mijlociu bogat în nisip	25	0.04
11	Pietriş mijlociu până la grosier, cu puţin nisip	35	0.03
12	Bolovăniş	50	0.02

Semnificaţia notaţiilor din tabel este următoarea:

M - numărul clasificării granulometrice a rocilor ce compun zona nesaturată;

H - grosimea fiecărui strat de rocă necesar pentru o reţinere completă;

I = 1/H - index corespunzător grosimii necesare pentru o reţinere completă.

Tabelul 3.3.3. Capacitatea de reţinere a poluanţilor de către zona saturată (acvifer)

m	Roci acvifere	L [m]		i=1/L$_s$
9	Pietriş puţin prăfos, cu mult nisip	a	100	0.01
		b	150	0.007
		c	170	0.006
		d	200	0.005
10	Pietriş fin până la mijlociu, bogat în nisip	a	150	0.07
		b	200	0.005
		c	220	0.0045
		d	250	0.004
11	Pietriş mijlociu până la grosier cu puţin nisip	a	200	0.05
		b	250	0.004
		c	270	0.0037
		d	300	0.0033
12	Pietriş, bolovăniş	a	300	0.0033
		b	340	0.0029
		c	360	0.0058
		d	400	0.0025

Notaţiile din tabel au următoarea semnificaţie:

m - numărul clasificării granulometrice a rocilor ce compun zona saturată;

L - lungimea pe orizontală necesară rocilor din zona saturată pentru o reţinere completă a poluanţilor;

i = 1/L - index corespunzător lungimii de reţinere a rocilor din acvifer;

a, b, c şi d - valori corespunzătoare vitezelor de parcurs ale apelor subterane:

a - pentru v < 3 m/zi

b - pentru v = 3÷20 m/zi

c - pentru v = 20÷50 m/zi

d - pentru v >50 m/zi

Cunoscând tipul şi dimensiunile stratelor parcurse de poluant, precum şi indecşi aferenţi acestor strate, se poate calcula capacitatea de reţinere a poluanţilor de către mediul subteran, cu ajutorul relaţiei:

Mx = Md + Mr,

în care,

Mx - este capacitatea de reţinere totală pe traseul parcurs de poluant atât în zona nesaturată cât şi în zona saturată;

Md - capacitatea de reţinere a zonei nesaturate, care se poate exprima cu relaţia:

$$M_d = \sum_{k=1}^{n} H_k \cdot I_k = H_1 \cdot I_1 + H_2 \cdot I_2 + ... + H_n \cdot I_n$$

şi reprezintă suma produselor dintre grosimile diferitelor tipuri de strate din zona nesaturată şi indecşi corespunzători acestora, conform, tabelului 3.3.2.

Mr - capacitatea de reținere a zonei saturate, care se poate calcula prin suma produselor dintre lungimile diferitelor tipuri de strate acvifere și indecși aferenți (exprimați valoric în tabelul 3.3.3), conform relației:

$$M_r = \sum_{k=1}^{n} L_k \cdot i_k = L_1 \cdot i_1 + L_2 \cdot i_2 + ... + L_n \cdot i_n$$

Pentru realizarea unei reținere totale a poluanților de către mediul subteran se impune condiția: Mx = 1

Conform metodei Rehse, dacă Md ≥ 1, poluanții sunt reținuți în totalitate de către zona nesaturată și în consecință nu se impune o reținere suplimentară a poluanților în planul orizontal al acviferului. In schimb, dacă Md < 1, reținerea poluanților în zona nesaturată este doar parțială și atunci se impune continuarea reținerii poluanților în acvifer, pe un traseu orizontal. Distanța de parcurs, L, necesară unei reținere totale a poluanților se calculează cu relația:

$$L = \frac{M_r}{i} = \frac{1 - M_d}{i} \quad [m]$$

Această distanță reprezintă, conform metodei prezentate, raza minimă a zonei de protecție din jurul unei captări de apă subterană.

Bölsenkötter [4] a completat metoda Rehse, propunând o metodă de același tip, care se referă la determinarea capacității de reținere a poluanților de către rocile fisurate.

In mod firesc, capacitatea de reținere a poluanților de către mediul fisurat este mai mică decât cea corespunzătoare mediului poros, ea fiind estimată la valoarea Mx = 0.5, iar I = 0.5/H (tabelul 3.3.4).

Tabelul 3.3.4. Capacitatea de reținere a poluanților de către rocile fisurate din zona saturată

M	Tipul rocilor fisurate	H [cm]	I=0.5/H
1	Marne	10	0.05
2	Gresii cu stratificații argiloase, argile, micașisturi, filite	20	0.025
3	Bazalte și roci vulcanice	30	0.017
4	Grauwacke, arcoze, gresii argiloase și prăfoase	50	0.01
5	Granite, granodiorite, diorite, sienite	70	0.007
6	Cuarțite, gresii cu silex	100	0.005
7	Calcare	200	0.0025

Distanța orizontală minimă de parcurs în acvifer, pentru o reținere totală a poluanților, se calculează, pentru un timp de parcurs de 25 de zile, cu formula:

$$L_{min} = \sqrt{\frac{Q_{25}}{b \cdot n \cdot \pi}}$$, în care

Q_{25} - debitul de apă subterană la sursă, în $m^3/25$ de zile;
b - grosimea acviferului;
n - porozitatea echivalentă a rocilor din acvifer.

4. ETAPELE PREMERGĂTOARE APLICĂRII TEHNOLOGIILOR DE DEPOLUARE A SOLURILOR ŞI A APELOR SUBTERANE

4.1. TERMINOLOGIE ŞI METODOLOGIE

Trecerea efectivă la acţiuni de depoluare a solurilor şi a apelor subterane nu se face în mod intempestiv, ci este precedată de etape premergătoare, care analizează **situl** poluant în integralitatea sa. Cuvântul **sit**, introdus deja în limba română, îşi are originea în latinescul "situs", care înseamnă aşezare, poziţie. În domeniul protecţiei mediului, situl poluat desemnează un spaţiu unitar, situat într-un sector geografic limitat, afectat de poluare. Demersul privind depoluarea unui sit este secvenţial (fig.4.1.1.)

In primul rând se pune diagnosticul poluării sitului luat în studiu, diagnostic ce poate avea un grad mai mare sau mai mic de precizie, funcţie de specificul situaţiei analizate.

Având la dispoziţie datele oferite de diagnosticul poluării, se poate trece la evaluarea riscului pe care poluarea investigată îl reprezintă pentru persoanele de pe sit, pentru riverani şi pentru mediul natural (ape de suprafaţă şi ape subterane, sol, subsol, floră, faună, atmosferă, climat, etc.). Dacă se dovedeşte că riscul este important, atunci se ia decizia trecerii la lucrări de depoluare. Alegerea unei filiere adecvate de depoluare se face pe baza unor criterii tehnice şi economice pertinente, care se constituie într-un studiu de fezabilitate.

Performanţele tehnice ale lucrărilor de depoluare sunt urmărite periodic, întocmindu-se în final bilanţul poluării. Acest bilanţ ilustrează efectele depoluării şi permite aprecierea riscului rezidual. Dacă riscul rezidual continuă să se menţină la cote importante, atunci se ia decizia de reluare a lucrărilor de depoluare aplicate anterior, sau de înlocuire a acestora cu altele mai performante.

Această metodologie de abordare a depoluării este practicată, în prezent, cu deosebiri de mică anvergură, în Franţa, Germania, SUA, Canada etc., fiind considerată cea mai evoluată şi mai performantă metodologie de abordare a siturilor contaminate. Ea şi-a afirmat categoric superioritatea faţă de normele de calitate a mediului.

Avantajele acestei metodologii rezidă în analiza logică globală a tuturor siturilor contaminate, ierarhizarea acestora funcţie de gravitatea poluării şi trecerea la măsuri de reabilitare, în condiţii tehnico-economice avantajoase.

In cele ce urmează, se dau câteva detalii lămuritoare, privitoare la etapele premergătoare aplicării unei filiere de depoluare (diagnosticul poluării, evaluarea riscului şi alegerea unei filiere adecvate de depoluare).

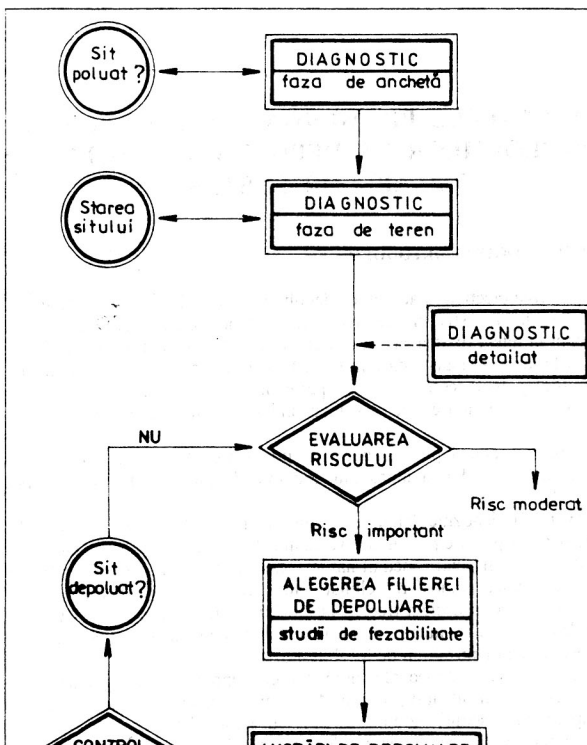


Fig.4.1.1. Demersul secvenţial al depoluării unui sit

4.2. DIAGNOSTICUL POLUĂRII

4.2.1. Obiective şi conţinut

Diagnosticul poluării constituie prima etapă în abordarea corectă a unui studiu de depoluare şi constă în analiza caracteristicilor de mediu ale sitului studiat. Investigaţiile necesare stabilirii diagnosticului unui sit vizează în principal solul,

subsolul şi apa subterană, la care se adaugă uneori aerul, apele de suprafaţă, fauna, flora şi starea de sănătate a riveranilor [25;57].

Dacă tipul poluanţilor este cunoscut, diagnosticul poluării poate fi orientat. Un astfel de exemplu este dat în figura 4.2.1., care reprezintă poluarea unui sit de către o fabrică de pesticide. Deşeurile solide depozitate pe sol, scăpările de ape uzate pe traseul de transport subteran, deversarea necontrolată în râu a acestor ape uzate, precum şi poluarea difuză cu efluenţi gazoşi, afectează în mod negativ toţi factorii de mediu.

Cunoscând sursele de poluare ale acestui sit, diagnosticul poate fi orientat spre cuantificarea concentraţiilor în mediu de substanţe provenite de la fabricarea pesticidelor, fără a fi necesară o analiză globală, minerală şi organică la nivelul fiecărui factor de mediu.

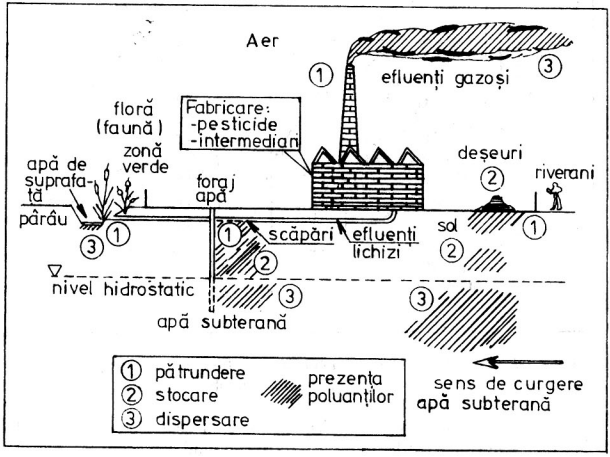


Fig. 4.2.1. Exemplu unui sit afectat de poluarea unei fabrici de pesticide

In această situaţie, stabilirea diagnosticului se poate face prin:

- identificarea şi caracterizarea poluanţilor, determinarea concentraţiei lor în mediu, localizarea zonelor afectate şi definirea gradientului de repartiţie sau dispersie;
- determinarea surselor şi cauzelor poluării;
- caracterizarea condiţiilor fizico-chimice şi hidrogeologice ale sitului, în vederea determinării vulnerabilităţii mediului.

Investigaţiile care se întreprind în faza de diagnostic al poluării trebuie să localizeze şi să evidenţieze acele concentraţii ale poluanţilor în mediu care depăşesc valorile concentraţiilor naturale.

Exemplificativ, în figura 4.2.2, este redată repartiția unei poluări cu plumb în jurul unei uzine în activitate.

Astfel, concentrațiile de plumb (Pb) sau de zinc (Zn) de ordinul a 1000mg/kg, determinate în solul din jurul unei uzine de prelucrare a minereurilor neferoase, sunt considerate anormale în comparație cu concentrațiile de 100 mg/kg înregistrate în solurile naturale nepoluate din aceeași regiune. Această creștere anormală a concentrației de plumb în jurul uzinei poate fi datorată redepunerii efluenților gazoși evacuați în atmosferă.

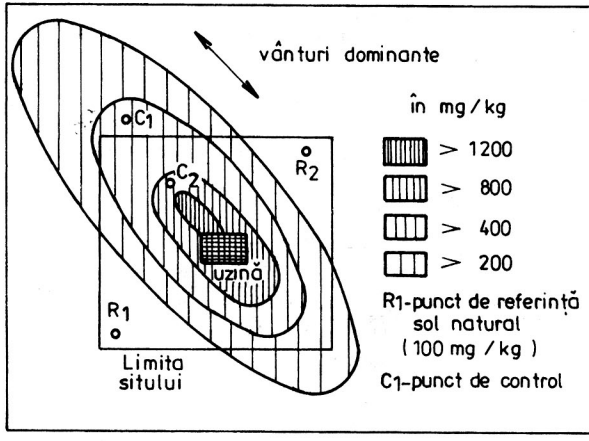


Fig.4.2.2. Exemplu de repartiție a poluării în jurul unei uzine de prelucrare a concentratelor de plumb

Pe de altă parte, putem considera normale concentrațiile de arsen (As) de circa 150 mg/kg într-un sol aflat într-o regiune cu un grad natural bogat în metale.

Urmând dispersia poluanților în jurul surselor de poluare se poate trasa perimetrul zonei în interiorul căruia se impun măsuri de depoluare. In timpul și după terminarea lucrărilor de depoluare se execută măsurători specifice, în vederea determinării concentrațiilor de poluanți și stabilirii, pe baza acestora și pe baza măsurătorilor inițiale, a randamentelor de depoluare.

De altfel, asigurarea unui sistem de urmărire și control al poluării în timpul execuției lucrărilor de depoluare, pentru a se repera momentul atingerii condițiilor normale de igienă și securitate, se dovedește, în cele mai multe cazuri, o necesitate. In exemplul anterior al unei zone poluante cu plumb, dacă se trece la depoluarea solului prin excavare și tratare pe sit, urmată de instalarea unui filtru la coșul de evacuare a efluenților gazoși, sistemul de urmărire și control permite evidențierea sugestivă a efectelor produse prin măsurile luate (fig.4.2.3)

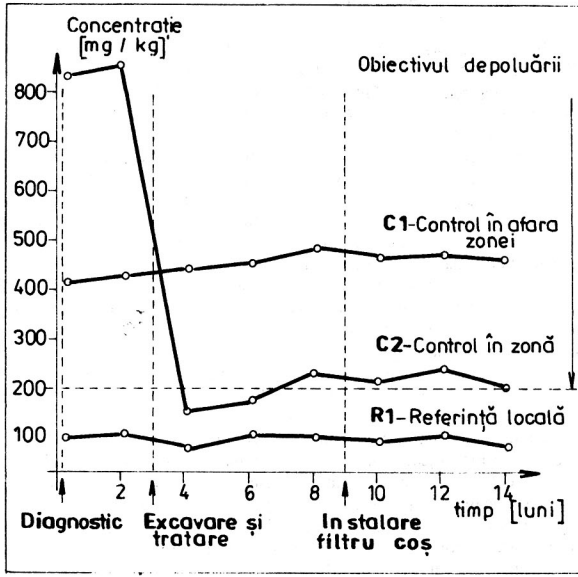


Fig. 4.2.3. Evoluția în timp a concentrației de plumb în sol, constatată prin instituirea unui sistem de urmărire și control

Executarea diagnosticului poluării se face de obicei în două faze lucrative distincte :

- **faza I**, sau ancheta documentară, care are menirea de a aduna toate informațiile existente legate de poluarea sitului de-a lungul timpului;
- **faza II**, sau studiul de teren, care cuprinde în principiu, prelevarea probelor de sol, apă și aer, precum și analiza caracteristicilor acestora pe teren și în laboratoare specializate.

Sinteza rezultatelor obținute și interpretarea lor, face obiectul unui raport de expertiză a poluării, care este utilizat în etapa de evaluare a riscului. De profesionalismul și corectitudinea acestui raport depinde succesul și performanța fazelor următoare de investigație și cercetare a sitului luat în studiu.

Uneori, în practică, se solicită realizarea unei analize preliminare a riscului pe baza informațiilor culese din faza documentară a diagnosticului, în scopul evitării unor cheltuieli nejustificate în faza II (studiu de teren). Aprecierea acestei analize se face totuși cu prudență, pentru a evita eventualele erori.

In continuare sunt prezentate elementele de bază care alcătuiesc cele două faze ale diagnosticului.

4.2.2. Ancheta documentară

Prima fază a diagnosticului se execută pornind de la surse de informaţie scrise, grafice şi orale, legate de istoricul poluării sitului luat în studiu. Această fază este indispensabilă deoarece simplifică mult sarcina investigaţiilor costisitoare, de teren, aferente fazei II, şi defineşte în acelaşi timp condiţiile optime de securitate pentru lucrările ulterioare.

Primul aspect care interesează într-o anchetă documentară, este determinarea tipului şi caracteristicilor produselor cu potenţial de poluare, utilizate în procesele tehnologice derulate pe sit de-a lungul timpului. De o mare utilitate ar fi şi determinarea unui bilanţ cantitativ al acestor produse. Al doilea aspect se referă la soarta deşeurilor provenite din fluxurile de fabricaţie (modul şi locul depozitării, eventualele precauţii luate şi eventualele accidente).

De asemenea, vor fi luate în considerare practica industrială şi administrativă referitoare la gestiunea produselor şi deşeurilor. Din multitudinea de surse documentare care pot face obiectul cercetării în această fază, sunt prezentate în continuare doar cele mai importante.

- Documente reglementare: hotărârile administraţiei de stat şi ale administraţiei locale privind utilizarea produselor toxice şi gestiunea deşeurilor; planul de ocupare a terenului; eventualele studii de impact şi de risc, etc.;
- Documente cartografice: localizarea geografică şi administrativă a sitului; implantarea clădirilor; reţeaua subterană şi aeriană de apă potabilă, industrială şi uzată; zonele vechi şi noi de depozitare a deşeurilor; localizarea rezervoarelor cu produse toxice; localizarea puţurilor de apă şi a forajelor; zonele asfaltate; zonele decopertate; zonele acoperite cu vegetaţie; desenele de ansamblu şi schemele de funcţionare a instalaţiilor de tratare a deşeurilor şi efluenţilor etc.;
- Documente diverse : fotografii care pot reda imaginea istorică a sitului; documente cu descrierea configuraţiei mediului subteran (foraje, puţuri, tranşee); rapoarte periodice, articole de presă şi relatări privind activitatea sitului; lista cu materiile prime, materiale şi diverse produse utilizate pe sit pentru fabricarea produselor finite şi a intermediarilor, etc.

Discuţiile cu personalul de pe sit se vor axa pe dezvoltarea unor informaţii laconice, găsite în documentele consultate, dar mai ales pe obţinerea unor informaţii, care nu se regăsesc în documentaţia scrisă. Este recomandabil ca persoanele interogate să facă parte din categorii sociale diferite, apelându-se şi la pensionarii care au lucrat pe sit.

Ancheta documentară cuprinde, în mod obligatoriu o vizită detaliată a sitului, prilej cu care se consemnează observaţiile privitoare la starea sitului (gradul de curăţenie generală, prezenţa petelor pe sol, situaţia depozitelor de deşeuri, starea rezervoarelor şi reţelei de canalizare, etc.). In timpul acestei vizite, se pot evalua în mod preliminar posibilităţile de prelevare a probelor; zonele cu riscuri potenţiale şi normele de securitate şi igiena care trebuie respectate.

4.2.3. Studiul de teren

Desfăşurarea acestei faze se face pe baza unui program de investigaţii pe sit, program ce ţine seamă de informaţiile dobândite în faza I şi de obiectivele

stabilite, pe de-o parte, de beneficiarul studiului, iar pe de altă parte, de reglementările în vigoare privind controlul şi urmărirea siturilor poluate.

Obiectivul principal al studiului de teren este certificarea poluării pe sit şi cuantificarea acesteia (tipul poluanţilor, nivelul concentraţiilor în mediu, suprafeţele şi volumele de teren afectat, distanţa de migrare a poluanţilor etc.).

Principalele etape ale studiului de teren sunt : măsurătorile directe pe sit, campania de prelevare a probelor, analiza de laborator, iar în final, prezentarea şi interpretarea rezultatelor.

- **Măsurătorile directe pe sit** oferă două avantaje importante: sunt rapide (se pot obţine imediat rezultate) şi sunt cu mult mai ieftine decât măsurătorile clasice, care presupun prelevarea probelor şi analizarea lor în laboratoare specializate. Din păcate însă, ele au, de cele mai multe ori, un grad redus de precizie, dând rezultate globale, semicantitative. Măsurătorile directe pe sit pot fi de natură chimică, fizică sau biologică. Tabelul 4.2.1. surprinde un ansamblu de măsurători realizabile pe sit în cadrul studiului de teren.

Tabelul 4.2.1. Principalele măsurători directe realizabile pe sit:

Nr. crt.	Tipul aparatului de măsură	Măsurători	Mediul analizat
0	1	2	3
1.	Teste colorimetrice	Concentraţii în elemente specifice (metale, anioni, ...) sau grupe de elemente (fenoli, hidrocarburi)	Ape subterane şi de suprafaţă,uneori chiar substanţe solide
2.	Teste imuno-enzimatice	Concentraţii în elemente organice (HAP, PCB, ...)	Ape, uneori şi substanţe solide
3.	Cromatografia în fază gazoasă	Identificarea unui ansamblu de molecule organice	Gaz din sol, ape
4.	Fotoionizatorul	Indice care grupează ansamblul elementelor organice volatile	Gaz din sol
5.	Cartuşe reactive colorimetrice	Estimarea concentraţiei într-un element volatil specific	Gaz din sol
6.	Ph-metre, conductimetre, termometre	Caracteristici fizico-chimice	Ape subterane şi de suprafaţă
7.	Sonde de nivel	Profunzimea pânzei freatice, grosimea poluanţilor plutitori	Ape subterane (în foraj)
8.	Lampă cu fluorescenţă ultravioletă	Detectarea hidrocarburilor petroliere	Sol şi deşeuri solide

O altă categorie de măsurători directe pe sit, sunt măsurătorile care permit determinarea caracteristicilor hidrodinamice ale pânzei freatice: variaţiile nivelului hidrostatic, permeabilitatea rocilor din acvifer, sensul de curgere, debitul şi viteza apei subterane. Aceste ultime caracteristici sunt esenţiale dacă dorim să evidenţiem migrarea poluanţilor în sol şi în apa subterană.

• **Campania de prelevare a probelor** are ca obiectiv detalierea şi completarea informaţiilor obţinute prin mijloacele descrise anterior. Ea se execută după un plan detaliat de prelevare a probelor, dispunând de mijloace tehnice adecvate. Întocmirea planului de prelevare a probelor se face funcţie de gradul de detaliere dorit; funcţie de configuraţia şi structura sitului (aspecte geologice, hidrogeologice, pedologice, etc.) şi funcţie de caracteristicile poluării (natura, cantitatea şi sursa poluării).

Acest plan va avea în vedere şi realizarea unui echilibru între obiectivul propus şi mijloacele financiare disponibile.

In figura 4.2.4. sunt redate trei modele principale de repartiţie a punctelor de prelevare a probelor de sol şi subsol.

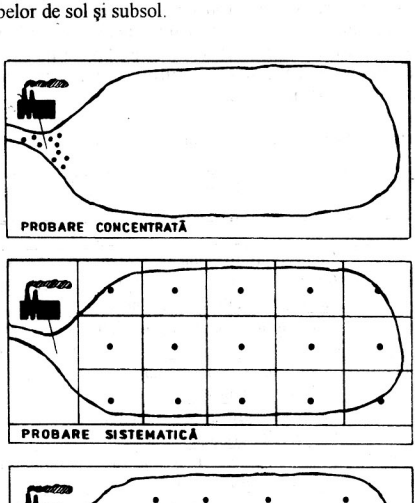


Fig. 4.2.4. Modelele de prelevare a probelor de sol

⇒ **Probarea concentrată** sau orientată are punctele de prelevare a probelor concentrate într-o zonă redusă ca suprafaţă, zonă considerată critică, conform informaţiilor acumulate în faza de anchetă documentară. Inconvenientele acestui model de probare sunt date de imprecizia conturării zonei critice reale,

precum şi de faptul că se ignoră eventualele forme de poluare din afara perimetrului instituit.

⇒ **Probarea sistematică**, realizată după o reţea regulată ce acoperă întreaga suprafaţă, are punctele de probare situate în centrul fiecărui ochi de reţea. Acest model este utilizat, în genere, pentru determinarea existenţei unei poluări şi pentru evidenţierea scăderii treptate a concentraţiei poluanţilor de la sursa de poluare spre periferice.

⇒ **Probarea aleatorie,** se caracterizează printr-o dispunere arbitrară a punctelor de prelevare pe întreaga suprafaţă, fără o regulă prealabilă. Deşi probarea după acest model nu presupune nici un efort conceptual, ea nu permite o caracterizare reală a sitului decât în situaţia unei omogenităţi perfecte a acestuia.

In pofida faptului că probarea sistematică este cea mai adecvată, în practică se utilizează deseori o asociere a acestor modele, funcţie de scopul direct al probării şi de condiţiile concrete în care se află situl poluat. In ceea ce priveşte numărul probelor prelevate, în general se acceptă ca acesta să fie corelat cu mărimea suprafeţei investigate. In figura 4.2.5, această corelaţie este reprezentată grafic, după mai mulţi autori [10].

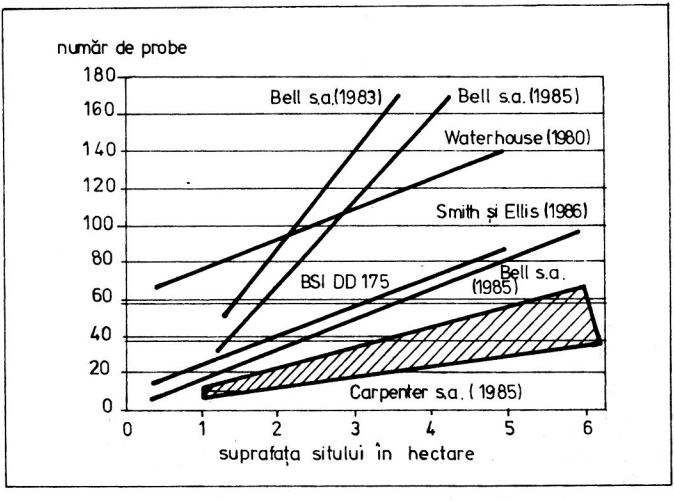


Fig. nr. 4.2.5. Corelaţii între numărul probelor şi mărimea suprafeţei sitului

Prelevarea efectivă a probelor de sol se face în mod simplu cu ajutorul unui hârleţ sau utilizând târnăcopul şi lopata. Cantitatea prelevată este de 1-2 kg, în cazul unui mediu omogen şi de mai multe kg, în cazul unei eterogenităţi evidente.

Pentru prelevarea probelor din subsol se utilizează sondele manuale şi mecanice, precum şi excavatoarele cu cupă.

Spre deosebire de sistemele de probare aplicate în cazul solului şi subsolului, pentru prelevarea probelor de apă subterană se practică metode specifice, ce ţin seamă de dinamica hidrogeologică. In raport cu direcţia de curgere a apei subterane, se disting trei zone care trebuie prospectate, indiferent de sistemul de prelevare aplicat: în dreptul sursei de poluare, în amonte şi în aval de sit (fig. 4.2.6).

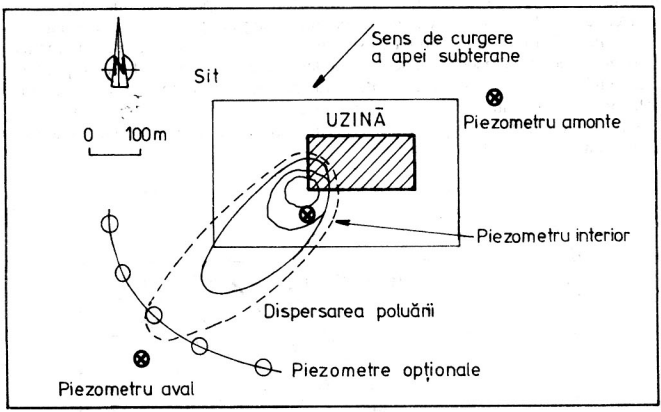


Fig. 4.2.6. Dispunerea punctelor de prelevare a probelor de apă subterană în cazul unui sit poluat

Pentru probarea apei subterane în interiorul sitului, mai precis în dreptul sursei de poluare se va ţine seama de direcţia de curgere a apei, de suprafaţă de extindere a poluării, de comportamentul poluanţilor în apă şi de obiectivele detecţiei.

In amonte de sit va trebui amplasat cel puţin un punct de prelevare pentru verificarea calităţii apei subterane. Prelevarea probelor de apă subterană în aval de sit necesită, de obicei, mai multe foraje, care pot fi dispuse în arc de cerc sau în fronturi transversale, în vederea determinării extinderii şi direcţiei de propagare a poluării.

Accesul la acvifer se face prin practicarea unor gropi sau tranşee, dacă pânza freatică este aproape de suprafaţă, sau prin executarea unor puţuri şi foraje, dacă acviferul este situat în profunzime. Forajele tubate, din care se pot preleva probe de apă subterană şi care sunt echipate cu dispozitive pentru măsurarea nivelului hidrostatic se numesc sonde de hidroobservaţii, sonde piezometrice sau, mai simplu, piezometre. Pentru prelevarea produselor de apă subterană, în

piezometre se introduc tuburi de prelevare, seringi şi pompe. In figura 4.2.7. este reprezentată prelevarea cu tub (A) şi cu seringă (B).

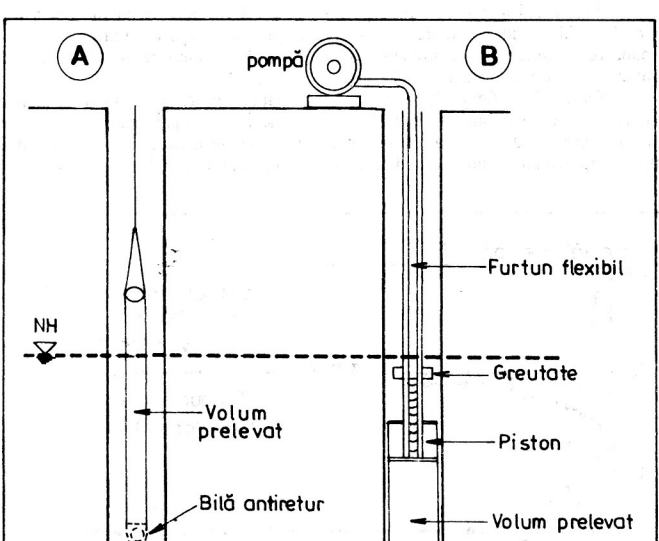


Fig. nr. 4.2.7. Prelevarea probelor de apă subterană cu tub de prelevare (A) şi cu seringă (B)

Tubul de prelevare este prevăzut cu o clapetă sau o bilă antiretur care obturează, la urcare, orificiul bazal, reţinând în interiorul tubului proba de apă subterană. Seringile utilizate pentru prelevarea probelor de apă subterană funcţionează după principiul clasic al seringilor medicale. Aparatul este legat la o pompă de suprafaţă care acţionează pistonul, în vederea umplerii cu apă a recipientului cilindric.

Prelevarea probelor de apă subterană prin pompare se execută atât cu pompe "de suprafaţă", cât şi cu pompe submersibile. Pompele "de suprafaţă" se folosesc pentru prelevarea apei din acvifere situate la mică profunzime, astfel încât înălţimea de aspiraţie să nu depăşească 7 m. Această restricţie nu se impune însă în

cazul utilizării pompelor submersibile. Apa refulată prin pompare este prelevată pentru analize, numai după golirea de mai multe ori a volumului de apă din piezometru.

Procedând astfel, apa proaspătă este atrasă din acvifer în piezometru şi poate fi astfel considerată reprezentativă pentru probare. Experienţa arată că pentru o bună reprezentativitate a probelor, este necesar să se pompeze un volum de apă egal cu volumul piezometrului multiplicat de 3÷10 ori.

Graficul din figura 4.2.8. ilustrează variaţia valorică a parametrilor fizico-chimici ai apei subterane, funcţie de volumul de apă pompat înaintea prelevării probelor. Urmărind acest grafic, constatăm că un echilibru relativ este atins numai după pomparea unui volum de apă echivalent cu volumul triplu al piezometrului.

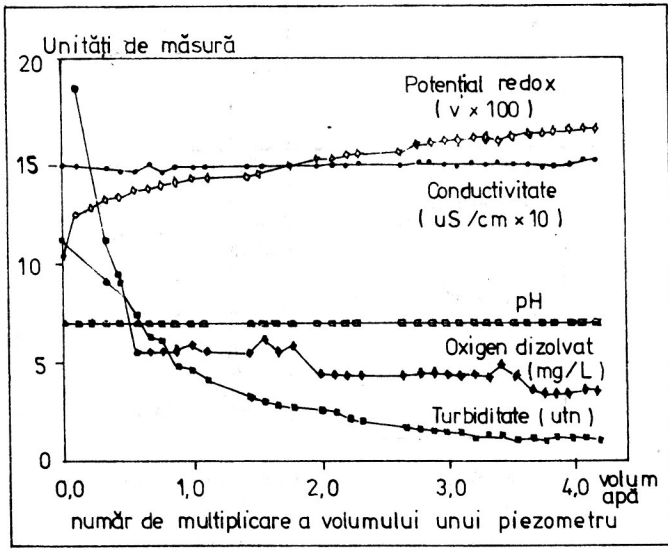


Fig. 4.2.8. Variaţia parametrilor fizico-chimici ai apei prelevate, funcţie de volumul de apă pompat înaintea prelevării

Pentru a evita impurificarea şi denaturarea probelor de sol şi apă în timpul prelevării, ambalării şi transportului, se recomandă :

- utilizarea unor ustensile de prelevare rezistente la agresivitatea fizică, chimică şi biologică a mediului supus probării;
- curăţirea acestor ustensile înaintea fiecărei prelevări;

- introducerea probelor prelevate în ambalaje curate, inerte la acţiunea poluanţilor şi bine închise pentru a evita pierderile de orice fel;

- transportul şi păstrarea probelor în incinte frigorifice, în care temperatura să fie de circa 4^0 C;

- **Analiza de laborator** reprezintă o etapă esenţială a studiului de teren, deoarece oglindeşte în mod realist gradul de poluare a mediului analizat. In tabelul 4.1.2. sunt date principalele categorii de substanţe poluante, analizate în cadrul laboratoarelor specializate în metrologia poluanţilor :

Tabelul 4.2.2. Lista principalelor categorii de substanţe analizate în laborator [25]

Nr. crt.	Categorie	Substanţe "tip"	Exemple de metode de analiză
0	1	2	3
I	**Substanţe organice**		
1.	Hidrocarburi saturate	alcani, alchene, ...	Spectrofotometrie în infraroşu, după extracţie în CCl_4
2.	Fenoli	indice de prezenţă	Colorimetrie după distilare
3.	Compuşi aromatici monociclici (volatili)	benzen, toluen, xileni, ...	Cromatografie în fază gazoasă cu detector ITD
4.	Compuşi aromatici policiclici	fluorantren, piren, ...	Cromatografie în fază lichidă după extracţie cu diclormetan
5.	Policlorbifenili (PCB)	206 produse de acelaşi tip	Cromatografie în fază gazoasă cu detector ECD după extracţie cu hexan
6.	Pesticide organoclorurate şi organofosforate	aldin, hexaclorbenzen, DDT,	Cromatografie în fază gazoasă cu detector ECD sau termoionic
7.	Solvenţi polari	cetone, alcooli, ...	Cromatografie în fază gazoasă cu detector FID, după extracţie
8.	Solvenţi clorati	tricloretilenă, diclorbenzen	Cromatografie în fază gazoasă
9.	Ftalaţi	plastifianţi	idem PCB
10.	Erbicide	atrazin	idem pesticide
11.	Amine	piridină, anilină, ...	Colorimetrie după extracţie acidă
II	**Substanţe anorganice**		
12.	Metale grele	Pb, Zn, As, Cd, ...	Spectrometrie (absorţie atomică) după extracţie acidă
13.	Cianuri	Ioni complecşi şi liberi de CN	Colorimetrie după descompunere şi antrenare
14.	Anioni halogenaţi	Cl^-, Br^-, I^-, ...	Cromatografie ionică după lixiviere şi trecere prin răşini
15.	Anioni	NO_3^-, PO_4^-, SO_4^-,...	idem

In afara acestor elemente, încadrabile în categorii bine definite, o importanță majoră pentru analizarea calității probelor de apă o reprezintă determinarea pH-ului (aciditate și alcalinitate), a conductivității (duritate) , a materiilor solide în suspensie (nivel de turbiditate), a consumului biochimic de oxigen la 5 zile (CBO_5) etc. Este de la sine înțeles că analiza probelor de sol și apă subterană nu se poate face în orice fel de laborator. Dotarea tehnică adecvată, utilizarea unor standarde recunoscute, asigurarea unei calități superioare, de preferință conform normelor ISO 9001, sunt doar câteva din atributele pe care trebuie să le îndeplinească laboratorul ales pentru analiza probelor de sol și apă subterană.

- **Prezentarea și interpretarea rezultatelor**

Datele primare obținute în urma investigațiilor efectuate pe teren trebuie să fie sistematizate și prezentate cel mai adesea sub formă de tabele însoțite, în anexă, de buletinele de analiză aferente. De asemenea, se pot utiliza hărți prezentând dispunerea pe teren a zonelor poluate, precum și grafice cu evoluția în timp a parametrilor măsurați. In tabelul 4.2.3 sunt trecute în revistă principalele forme de prezentare a datelor obținute în urma investigațiilor efectuate.

Tabelul 4.2.3. Modul de prezentare a rezultatelor obținute

Subiecte abordate	Elemente evidențiate	Tipul documentelor
Situație	geografie, topografie	hărți geografice, planuri cadastrale
Context geologic	geologie regională și locală	hărți geologice, secțiuni, profile, ridicări topografice
Context hidrogeologic	curgerea apei subterane, gradient, caracteristici hidraulice	- hărți hidrogeologice, curbe izobare, sens de curgere - plan de instalare piezometre, stații de pompare
Plan de investigații	succesiunea operațiilor, localizarea și descrierea lucrărilor	- organigramă - raport de execuție a lucrărilor
Poluanți	caracteristici principale	- tipul poluanților, descriere, concentrații, norme calitative privind mediul
Rezultate analitice	- tabele cu date primare și prelucrate - hărți sectorizate - secțiuni - hărți pentru interpretare rezultate	- valori pe element și probă; - gama de valori pe elemente; - media valorilor pe element și pe entitate, prelucrare și calcul statistic; - concentrații în poluanți; - marcare cu simboluri diferite a zonelor cu concentrații diferite de poluanți; - evoluția concentrațiilor în funcție de timp ; - profile cu dispersia verticală și laterală a poluanților; - curbe cu izoconcentrații; - extrapolare; - delimitarea zonelor suspecte;

Documentația întocmită în urma fazei diagnostic trebuie să fie clară și neechivocă, astfel încât interpretarea datelor să se facă cu ușurință, fără riscul unor devieri de la realitate. Interpretarea trebuie să dea un sens precis informațiilor acumulate, ea trebuind să stabilească prezența, tipul, nivelul și repartiția poluării. Specialiștii care elaborează astfel de documentații nu trebuie să piardă nici o clipă din vedere că diagnosticul poluării fundamentează întregul edificiu al depoluării și deci condiționează obținerea unor rezultate pozitive.

4.3. EVALUAREA RISCULUI

4.3.1. Definire și obiective

Noțiunea de risc desemnează un pericol potențial, previzibil după legi statistice. Evaluarea riscului în domeniul protecției mediului presupune calculul probabilității pentru o populație sau un ecosistem de a primi o anume doză de poluant sau de a fi în contact cu el.

La modul general, riscul poate fi exprimat în funcție de două criterii: frecvență și gravitate. Aceste criterii au fost corelate prin curba lui Farmer [50], reprezentată în figura 4.3.1. Riscul poluării solurilor și apelor subterane se încadrează în domeniul 3 al curbei lui Farmer, fiind un risc major.

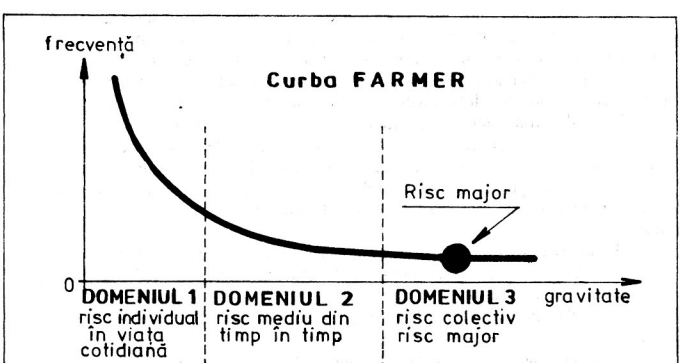


Fig. nr. 4.3.1. Curba lui Farmer

Definirea curentă a riscului determinat de poluarea unui sit [57] se bazează pe analiza și coordonarea a trei categorii de factori interdependenți: sursa de pericol, vectorii de transfer și ținta.

- **Sursa de pericol** este reprezentată de poluarea sitului considerat. Poluarea poate fi provocată de unul sau mai mulți poluanți, poate fi difuză sau

concentrată, organică, minerală, radioactivă, de origine cronică sau accidentală. Principalii parametrii, funcție de care se caracterizează sursa de pericol sunt:

- natura poluanților;
- cantitatea de poluant, exprimată în unități de volum sau de masă;
- caracteristicile fizice, chimice și biologice ale poluanților, în special densitatea, solubilitatea în apă, volatilitatea și biodegradabilitatea;
- toxicitatea pentru om, ecotoxicitate și cancerogeneză;
- caracterul inflamabil și exploziv.

• **Vectorii**, sau căile de transport și dispersie a poluanților, înregistrează forme multiple. În principal, se remarcă trei medii de transfer: apa (subterană și de suprafață), aerul și solul (prin contact direct).

Propagarea unui poluant în diferite medii este determinată de:

- caracteristicile mediului, care permit evaluarea vulnerabilității acestuia, adică a posibilităților de pătrundere și migrare a poluanților. În cazul unei migrări verticale, cei mai importanți parametrii de care trebuie să se țină seama sunt : natura solului, textura, porozitatea, compactitatea, adâncimea la care se află acviferul, prezența unor construcții subterane (fundații, rețele), etc. Propagarea poluanților în acvifer este condiționată de viteza de curgere a apei subterane, granulometria și permeabilitatea rocilor acvifere, prezența unor bariere naturale sau artificiale, etc.
- procesele care concură la migrarea poluanților în mediu. Aceste procese sunt multiple și au frecvent o acțiune simultană, în proporții variabile, dificil de estimat.

Cele mai importante procese de transfer sunt: convecția, dispersia, difuzia și adsorbția. De cele mai multe ori, rolul predominant în transferul poluanților este deținut de convecție, care este contracarată considerabil de către adsorbție.

• **Ținta** poluării poate fi un mediu fizic, biologic sau social-economic asupra căruia se pot manifesta efectele negative imediate sau întârziate ale poluării. În vederea evaluării impactului potențial a unei poluări asupra unei ținte, se vor ține seama de populația și ecosistemele aferente sitului, de utilizarea sitului, de activitățile care se derulează pe sit, precum și de posibilele consecințe negative ale poluării asupra populației și ecosistemelor din zonele exterioare sitului (captări de apă subterană poluată, redepunerea unor poluanți din efluenții gazoși evacuați în atmosferă etc.)

Evaluarea riscului vizează două obiective distincte, dar complementare:

- ierarhizarea siturilor poluate, funcție de risc, în vederea stabilirii priorităților de depoluare;
- fundamentarea măsurilor de reabilitare a unui sit, printr-o evaluare "absolută" a riscului.

Atingerea acestor obiective în practica depoluării se face cel mai frecvent prin metode estimative, cu caracter aplicativ, fără a se recurge la calculul matematic al probabilităților.

4.3.2. Metode de evaluare a riscului

Având în vedere costurile importante necesare depoluării, precum și posibilitățile tehnice limitate de intervenție curativă asupra unei poluări, s-a impus necesitatea identificării acelor situri care prezintă un risc major și care trebuie

depoluate în mod prioritar. S-au adoptat astfel mai multe metode de ierarhizare a siturilor, care deşi diferă din punct de vedere conceptual şi tehnico-aplicativ, răspund la principii de bază identice.

Fiecare din aceste metode se sprijină pe studiul pragmatic, comparativ a mai multor situri, utilizând criterii bine definite, stabile în timp. Metodele cunoscute descompun teoretic mediul natural în: apă de suprafaţă, apă subterană, aer şi sol-subsol, aceşti factori fiind analizaţi prin prisma sursei, vectorului şi ţintei. Evaluarea riscului este adesea cantitativă şi se exprimă prin atribuirea de puncte, scoruri sau note pentru fiecare factor de mediu, apreciindu-se astfel, printr-o relaţie proporţională, pericolul potenţial la sursă, vector şi ţintă.

Funcţie de specificul fiecărei metode, nota care apreciază riscul global se obţine din notele parţiale, de obicei ca medie a acestora, sau prin adunare ori multiplicare.

Pentru a exemplifica metodologia generală de evaluare a riscului, pornim de la analiza comparativă a trei situri cu caracteristici diferite [25]:

a) Staţie de carburanţi

- sursa: poluare cronică, prin scăpări repetate de benzină din rezervoarele subterane, emanaţii importante în atmosferă;
- vector : sol cu permeabilitate redusă, pânză freatică la mică profunzime;
- ţintă: mediul urban, pericol de explozie.

b) Uzină de tratamente galvanotehnice

- sursa: efluenţi cu solvenţi cloraţi şi metale grele;
- vector : lunca unei văi, în proximitatea unui curs de apă, teren nisipos;
- ţintă: ecosistemul văii, în aval.

c) Rampă de gunoaie menajere

- sursa: efluenţi cu materii organice, mirosuri urâte, eventuala prezenţă a unor produse toxice neidentificate, în cantitate limitată;
- vector: teren argilos, reţea de control al calităţii apei subterane;
- ţinta: zonă rurală, captări de apă potabilă subterană la 1 km în aval.

Rezultatele evaluării riscului aferent celor trei situri, utilizând aceeaşi metodă, sunt reprezentate schematic în figura 4.3.2. In acest caz nota globală este obţinută prin însumarea notelor corespunzătoare factorilor sursă, vector şi ţintă. Pentru situl 1, în care funcţionează staţia de carburanţi, ponderea notei care caracterizează ţinta este cea mai ridicată, fapt ce conferă notei globale valoarea cea mai mare.

Rezultă astfel, că asupra acestui sit se impun măsuri prioritare de depoluare. Situl 2 pe care este instalată uzina de tratamente galvanotehnice, înregistrează un risc major la sursă, fapt ce sugerează necesitatea aplicării urgente a unui plan de prevenire a poluării mediului natural din aval.

In ceea ce priveşte situl 3, destinat rampei de gunoaie menajere, acesta deţine cea mai mică notă globală şi deci prezintă riscul cel mai redus pentru mediul ambiant.

In afara metodelor de evaluare a riscului, destinate ierarhizării siturilor poluate, există şi metode care au drept scop evaluarea riscului "absolut", aferent unui sit poluant. Aceste metode fac posibilă încadrarea sitului analizat într-o categorie bine definită de risc.

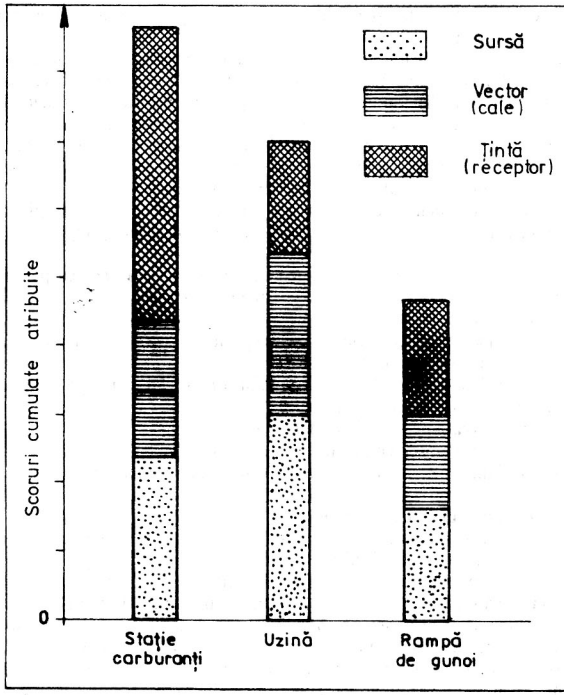


Fig. nr. 4.3.2. Rezultatele comparative ale evaluării riscului pentru trei situri diferite

De obicei, se iau în considerare trei categorii, sau clase distincte de risc: risc moderat, risc important şi risc major. In urma analizei cantitative şi calitative a sursei, vectorului şi ţintei se determină apartenenţa sitului la una din cele trei categorii susmenţionate. Dacă situl este încadrabil în categoriile de risc important sau major, se recomandă trecerea la măsuri de depoluare a acestuia.

Cele mai cunoscute metode de evaluare a riscului aferent siturilor poluate sunt: metoda HRS (Hazard Ranking System) - SUA, sistemul naţional canadian, metoda Baden-Württemberg şi metoda bavareză (Germania), precum şi metoda BRGM - ME (Franţa) [5;6].

Metoda HRS (Hazard Ranking System) a fost elaborată la începutul anilor 1980, de către Agenţia de Protecţie a Mediului (EPA) din statele Unite ale Americii. In principiu, metoda constă în aprecierea riscului aferent unui sit poluant

prin note cuprinse în intervalul numeric 0÷100. Aceste note sunt proporționale ca mărime cu gradul de periculozitate generat de poluare. Nota globală obținută, reprezintă rezultanta a patru note parțiale, corespunzătoare modului de contaminare cu poluanți prin patru căi de transport: ape subterane, ape de suprafață, aer și sol.

Fiecare notă parțială se obține ca produs al notelor atribuite pentru sursa de poluare, probabilitatea extinderii poluantului pe sit și importanța țintei. Dacă nota globală depășește valoarea 28,5 , situl analizat este trecut pe lista siturilor care necesită o reabilitare prioritară.

Sistemul național canadian de clasificare a locurilor contaminate, propune atribuirea unei note globale de apreciere a pericolului potențial, determinat de un sit poluant, prin adunarea simplă a notelor care cuantifică următoarele elemente:

- caracteristicile poluanților: toxicitate, cantitate. Valoarea maximă a notei: 33;
- căile de transport și expunere. Nota maximă 33: apa subterană (11), apa de suprafață (11) și contactul direct (11);
- receptorii potențiali (total max.34): persoane și animale (18), medii naturale (16).

Nota rezultantă (max.100) permite încadrarea unui sit în una din clasele evidențiate în tabelul 4.3.1.

Tabelul 4.3.1. Clasele de risc stabilite de sistemul național canadian de evaluare

Nr. crt.	Clasa de risc	Intervale de integrare a notei globale
1.	Risc scăzut	0 ÷ 37
2.	Risc scăzut spre mediu	38 ÷ 49
3.	Risc mediu	50 ÷ 69
4.	Risc ridicat	70 ÷ 100

Metoda Baden-Württemberg a fost concepută pentru a se evalua pericolul potențial determinat de "punctele negre" existente în landul german Baden Württemberg. Evaluarea pericolului potențial se face separat pentru apa subterană, apa de suprafață, sol și aer, atribuindu-se, în fiecare caz, note între 0 și 6.

Fiecare notă este multiplicată succesiv cu un număr de factori specifici sau coeficienți, ce țin seama de: ieșirea poluanților din sit, intrarea lor în mediul considerat, transportul în acest mediu și, în final, importanța mediului considerat. Acești factori iau valori subunitare, dacă pericolul potențial este scăzut, și valori supraunitare, dacă pericolul potențial este ridicat.

Produsele rezultate în urma acestor operații, reprezintă notele finale prin care se stabilește riscul la nivelul celor patru componenți ai mediului. Notele mari, aferente unui component, impun aplicarea unor măsuri destinate reabilitării componentului respectiv.

Metoda bavareză este o metodă calitativă și a fost elaborată de Ministerul Mediului și Amenajării Teritoriului din Bavaria (RFG), în scopul repartizării siturilor poluate în clase cu priorități diferite de depoluare. De această dată nu notele sunt utilizate pentru exprimarea riscului, ci aprecierile de specialitate, conturate prin parcurgerea următoarelor etape:

⇒ *Inventarierea şi evaluarea preliminară*

Informaţiile geografice, tipul şi cantitatea poluanţilor, fac obiectul unui recensământ sub forma unui chestionar. Aceste informaţii permit stabilirea priorităţilor pentru cercetarea preliminară a siturilor suspecte de poluare.

⇒ *Cercetarea preliminară*

Investigaţiile desfăşurate în această fază au ca obiectiv identificarea şi cuantificarea poluării la nivelul apei subterane, solului şi aerului. Funcţie de rezultatele obţinute privind pericolul potenţial de afectare a sănătăţii umane, se recomandă sau nu trecerea la faza de cercetare detaliată a sitului.

⇒ *Cercetarea detaliată*

In această fază investigaţiile care se execută au o arie mai extinsă, care cuprinde: apa subterană, apele de suprafaţă, solul şi aerul. Cercetarea detaliată se desfăşoară în două etape distincte, care permit identificarea potenţialului de toxicitate al poluării şi consecinţele posibile.

Transpunerea acestor elemente într-o matrice cu trei linii şi trei coloane, defineşte patru clase de prioritate a depoluării.

Metoda BRGM - M.E. (Franţa) se bazează pe evaluarea simplificată a riscurilor la sursă, vector şi ţintă prin atribuirea unei note fiecărui parametru care caracterizează situl.

Notele atribuite sunt în continuare combinate prin diferite operaţii în scopul obţinerii notei sintetice, globale. Ţinta principală considerată este omul. Pentru descrierea sursei de poluare şi a impactului potenţial determinat de aceasta, sunt utilizaţi circa 30 de parametrii. Fiecare parametru poate fi evaluat cu note de la 0 (zero) la 3 (trei).

Ordinea crescătoare a notelor corespunde cu ordinea crescătoare a riscului. Notele sunt repertoriate în grile de evaluare. In total au fost instituite 9 grile de notare globală :

- 2 grile pentru apele subterane;
- 2 grile pentru ape de suprafaţă;
- 2 grile pentru soluri (contact direct);
- 2 grile pentru aer;
- 1 grilă pentru risc de incendiu şi explozie.

Notele de sinteză corespunzătoare fiecărui component al mediului sunt calculate după un sistem de ponderare, multiplicare şi însumare a notelor intermediare.

Pe baza celor nouă note de sinteză obţinute, situl studiat poate fi încadrat în una din clasele următoare :

◊ clasa 1 situri prioritare pentru investigaţii aprofundate;
◊ clasa 2 situri care necesită supraveghere;
◊ clasa 3 situri obişnuite.

Limitele valorice ale notelor care desemnează aceste clase, pentru fiecare component al mediului sunt date în tabelul 4.3.2.

Aprecierea riscului absolut al unui sit poluat se poate face şi prin trasarea curbei de risc, care marchează pe abscisă notele şi domeniile de risc, iar pe ordonată frecvenţele cumulate ale notelor obţinute. Riscul mediu se obţine prin proiectarea pe abscisă a punctului de intersecţie dintre paralela la abscisă, ce trece prin ordonata 50 %, şi curba de risc [33].

Tabelul 4.3.2. Clasele de risc şi notele aferente pentru fiecare component al mediului

Nr. crt.	Componenţii mediului	Notele de delimitare a claselor de risc		
		Clasa 1	Clasa 2	Clasa 3
1	**Ape subterane**			
1.1	Alimentare cu apă potabilă	> 45	20 ÷ 45	< 20
1.2	Alte utilizări	> 50	30 ÷ 50	< 30
2	**Ape de suprafaţă**			
2.1	Alimentare cu apă potabilă	> 45	22 ÷ 45	< 22
2.2	Alte utilizări	> 49	32 ÷ 49	< 32
3	**Soluri / contact direct**			
3.1	Pe sit	> 49	32 ÷ 49	< 32
3.2	In afara sitului	> 36	20 ÷ 36	< 20
4	**Aer**			
4.1	Pe sit	> 49	27 ÷ 49	< 27
4.2	In afara sitului	> 33	20 ÷ 33	< 20
5.	**Incendiu - explozie**	> 45	30 ÷ 45	< 30

4.3.3. Comparaţie între evaluarea riscului şi normele de calitate

Metodele elaborate pentru evaluarea riscului definesc, fiecare în sistemul propriu, nivelurile de risc dincolo de care se impun anumite măsuri specifice, cum ar fi: depoluarea, supravegherea, investigaţii complementare, etc.

Criteriile de decizie care fundamentează luarea acestor măsuri diferă de la un sit la altul. Astfel, se ştie că o concentraţie foarte ridicată de metale grele într-un sol nisipos, permeabil, are un impact mult mai pronunţat asupra mediului, decât aceeaşi concentraţie prezentă într-un sol argilos, impermeabil.

De asemenea, aceleaşi concentraţii de poluant în zona nesaturată a unui oraş şi în zona nesaturată a unui deşert, nu vor avea aceleaşi consecinţe asupra sănătăţii umane şi asupra factorilor de mediu. In aceste două exemple, care nu sunt singulare, se relevă superioritatea metodelor de evaluare a riscului faţă de normele de calitate prezentate în subcapitolul 3.1.

Pe de altă parte, nu trebuie ignorată importanţa normelor în luarea unor decizii de depoluare, supraveghere etc. Unele metode de evaluare a riscului, cum este cea elaborată de BRGM-M.E. (Franţa), utilizează normele olandeze pentru orientare în luarea unor astfel de decizii.

O tendinţă de îmbunătăţire a normelor, în sensul apropierii lor de obiectivele proprii metodelor de evaluare a riscului, s-a manifestat în Germania şi în Marea Britanie, unde în norme se face referire la utilizarea sitului. Aceasta înseamnă că determinarea pragului maxim de toleranţă, deasupra căruia se impun măsuri

curative, depinde de activitatea prezentă şi viitoare a sitului.

Mai concret, pentru un sit poluant, aflat în activitate industrială, concentraţiile maxime admise vor fi mult mai mari decât în cazul în care acelaşi sit este destinat unor activităţi culturale sau recreative.

In figura 4.3.3. sunt demarcate trei zone distincte de toleranţă a poluării, funcţie de modul de utilizare a siturilor [12].

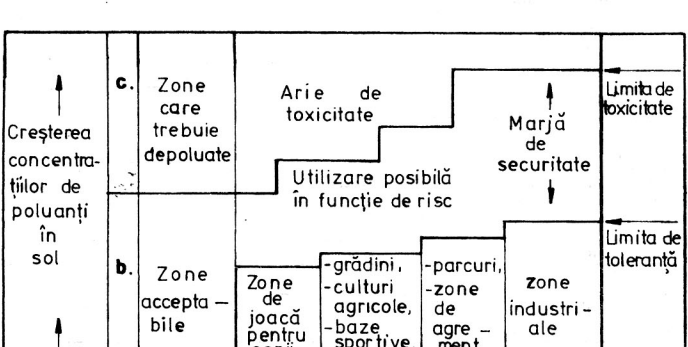


Fig. 4.3.3 Limitele poluării, funcţie de modul de utilizare a sitului

Pragul, care limitează domeniul de toxicitate a solurilor poluate, poate prezenta variaţii importante.

Astfel, în cazul arsenului, concentraţiile maxime sunt de 50 mg/kg în zonele de joacă pentru copii şi de 200 mg/kg în zonele industriale protejate. Aceleaşi concentraţii variază de la 1 la 15 mg/kg pentru PCB şi de la 5 la 10 mg/kg pentru benzopiren.

4.4. ALEGEREA UNEI FILIERE ADECVATE DE DEPOLUARE

4.4.1. Abordarea alegerii

Dacă în urma evaluării riscului, se ia decizia depoluării unui sit, suntem puşi în faţa unei noi probleme : alegerea celei mai adecvate filiere de depoluare. Dificultatea alegerii este destul de pregnantă, dat fiind numărul mare de tehnici de depoluare cu aplicabilitate practică. Pentru asigurarea unei reuşite depline, depoluarea trebuie să integreze şi să concilieze multitudinea factorilor tehnici, economici şi psihosociali.

Pe plan mondial au fost elaborate programe de calculator, care permit o analiză multicriterială obiectivă a alegerii celei mai adecvate metode de depoluare. Dintre acestea, pot fi amintite exemplificativ:

- **RAAS** (Remedial Action Assessement System) [39], dezvoltat de Pacific Northwest Laboratory din SUA, care evaluează fiecare tehnică disponibilă după efecienţa depoluării şi după cost;
- **CARTS** (Computer Aided Response Technologies Selector) [39], dezvoltat de E.P.A. din SUA, care permite o evaluare tehnică, pertinentă, a diferitelor alternative de depoluare;
- Sistemul de evaluare a tehnicilor disponibile pentru decontaminarea siturilor poluate, dezvoltat de Zarth [55] pentru autorităţilor de protecţie a mediului din Hamburg (Germania), care ierarhizează metodele de decontaminare pe baza a 8 criterii (eficienţă, durată, cost, impact asupra mediului, populaţiei şi muncitorilor, etc.)

Deşi obiective şi riguroase, aceste programe de calculator nu au cunoscut până în prezent o utilizare extinsă. Frecvent sunt preferate metodele practice, bazate pe experienţa specialiştilor în domeniu şi pe o anumită conjunctură tehnico-economică.

Propunerile de depoluare pot fi prezentate în mai multe variante şi alternative, funcţie de opţiunile tehnologice luate în considerare, dar în egală măsură şi funcţie de limitele tehnice şi financiare proprii fiecărui caz în parte. De cele mai multe ori, depoluarea nu se mărgineşte la aplicarea unei tehnici curative singulare, ci se concretizează printr-o filieră complexă de operaţii secvenţiale.

Practica depoluării solurilor şi apelor subterane arată că diminuarea concentraţiei unui poluant printr-un proces de depoluare, funcţie de investiţia necesară realizării ei, se face după o curbă specifică, de tipul celei din fig.4.4.1

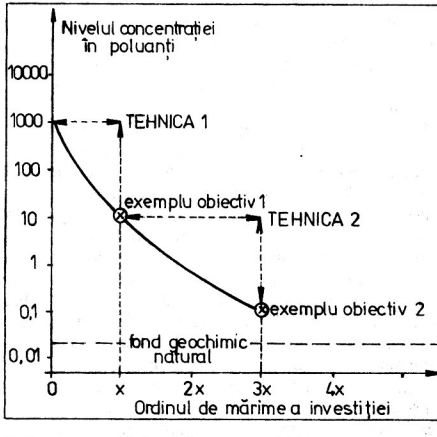


Fig. nr. 4.4.1. Dependenţa diminuării concentraţiei în poluanţi, de investiţia realizată

Intr-adevăr, dacă la început, pentru o investiție mică, rezultatul depoluării este important sau chiar spectaculos, în continuare se constată că, pe măsură ce dorim o depoluare mai avansată, investiția necesară se multiplică de câteva ori. In final, chiar dacă investiția crește foarte mult, concentrația de poluant scade foarte puțin, aproape imperceptibil.

Se evidențiază, prin acest exemplu, că înainte de a trece la alegerea propriu-zisă a unei filiere de depoluare, trebuie fixate exact obiectivele depoluării Este necesar, de fapt, să se găsească o soluție acceptabilă între nivelul de depoluare solicitat, calitatea vieții populației, echilibru ecosistemelor locale și disponibilitățile tehnico-financiare. Odată fixate obiectivele depoluării, se trece la alegerea propriu-zisă a filierei de depoluare pe baza unor criterii tehnice și economice specifice.

4.4.2.Criterii tehnice

Tehnologia propusă pentru depoluare trebuie să fie, cea mai adecvată cazului tratat și, în același timp, să fie disponibilă pe piața tehnologică.

Kinzelbach și colaboratorii săi [22] au venit în sprijinul alegerii tehnice adecvate a filierei de depoluare, întocmind o matrice sintetică (tab. 4.4.1), în care se face corespondența între principalele criterii tehnice și tehnologiile de bază încercate pentru depoluarea solurilor și apelor subterane.

Pentru a avea certitudinea obținerii unor rezultate bune, se impun garanții privind eficiența și fiabilitatea tehnologiei propuse, nu numai la scară laborator sau pilot, ci și în condiții industriale.

Aceste garanții trebuie să țină seama și de condițiile regionale specifice în care se încadrează situl poluat. De cele mai multe ori, înainte de aplicarea efectivă a tehnologiei, se fac încercări de depoluare, care conferă o bună previziune a eficienței reale de depoluare. Aceste încercări sunt indispensabile în cazul biotehnologiilor.

Alegerea tehnologiei de depoluare trebuie să țină seamă de tipul poluării și al poluanților. Comportamentul și caracteristicile poluanților sunt esențiale pentru orientarea spre o anumită metodă de depoluare. Astfel, pentru poluanții volatili, vor fi propuse metode de extracție fizică a gazelor din sol, în timp ce pentru substanțele poluante biodegradabile se recomandă orientarea spre biotehnologii.

Concentrația poluanților în sol și în apa subterană, precum și obiectivele finale vizate prin depoluare, vor deține, de asemenea, o importanță ridicată în stabilirea tehnologiei de depoluare. Intr-adevăr, fiecare tehnologie posedă o eficiență maximă pentru un anume interval de concentrații în poluanți. Ieșirea din limitele acestui interval, poate diminua în mod drastic eficiența depoluării.

De exemplu, aplicarea metodei de pompare a apei contaminate cu hidrocarburi este avantajoasă dacă hidrocarburile sunt individualizate și deci au concentrații ridicate în apă. Dacă însă se pune problema decontaminării unei ape subterane în care hidrocarburile sunt prezente în concentrație mică, pomparea devine ineficientă atât din punct de vedere tehnic cât și economic.

Un alt factor determinant în alegerea unei filiere adecvate de depoluare este suprafața sitului poluant.

Nu același lucru presupune decontaminarea unei suprafețe de 100 m^2 sau a unei suprafețe de 200 ha, chiar dacă avem de-a face cu același tip de poluare.

Dealtfel, nu numai mărimea propriu-zisă a suprafeței contează, ci și configurația, căile de acces, eventualele construcții care ocupă o parte din suprafață, etc.

Soluția aleasă pentru depoluare depinde, de asemenea, în mare măsură de tipul și caracteristicile solului, subsolului și apei subterane. Textura, structura, porozitatea, permeabilitatea și capacitatea de reținere, sunt doar câteva din caracteristicile cu pondere însemnată într-o astfel de alegere.

Filiera de depoluare aleasă trebuie să fie compatibilă cu activitățile care se desfășoară pe sit, precum și cu amenajarea ulterioară a sitului.

In luarea deciziei de alegere a filierei de depoluare, se vor avea în vedere exigențele administrației și ale colectivităților locale, referitoare la concentrația reziduală a poluanților în mediul tratat și la eventualele noxe emise în procesul de depoluare (evacuarea necontrolată în atmosferă a gazelor extrase din sol, generarea unor zgomote deranjante, etc.)

4.4.3. Criterii economice

Alegerea celei mai adecvate filiere de depoluare este decisă, în cele din urmă, printr-un studiu economic comparativ al celor mai avantajoase variante tehnice. Se ajunge astfel la varianta de depoluare cea mai convenabilă din punct de vedere tehnico-economic.

Costul financiar al acestei variante este estimat în urma unor consultări la nivelul tuturor partenerilor care participă la diferitele etape ale filierei de depoluare. Sunt luate în considerare nu numai costurile intrinseci ale operațiilor propriu-zise de depoluare, dar și costurile fazelor de urmărire și control ale depoluării. Se ține cont, de asemenea și de cheltuielile necesare realizării bilanțului final al depoluării.

Trebuie însă subliniat faptul că estimarea costurilor depoluării se face cu destulă dificultate, deoarece în puține situații, se poate stabili cu precizie randamentul depoluării și durata necesară pentru atingerea obiectivelor stabilite inițial. Din această cauză este preferabilă o estimare a costurilor pe o anumită perioadă de timp (săptămâni, luni, trimestre, etc.) sau pe unitatea de volum, de masă ori de suprafață a mediului tratat. Există două elemente esențiale care determină mărimea costurilor de depoluare pentru o metodă de depoluare judicios aleasă din punct tehnic: nivelul impus concentrației în poluanți la încheierea lucrărilor de depoluare și precizia fazei de diagnosticare a poluării.

După cum am mai arătat, costul unei depoluări evoluează exponențial pe măsura creșterii exigențelor privind gradul de depoluare. Pe de altă parte, s-a constatat că incidența gradului de precizie și detaliere a fazei diagnostic este considerabilă asupra costurilor de depoluare. Figura 4.4.2. ilustrează sugestiv această determinare.

Urmărind cele trei curbe de evoluție a costurilor, se poate lesne observa o diminuare importantă a costului total și a costului de reabilitare printr-o creștere relativ moderată a costului aferent diagnosticării. Procedând, deci, la o investigație de înaltă precizie, cheltuielile necesare acesteia vor fi îndestulător compensate de costul mult mai redus al reabilitării.

Această pârghie de acțiune asupra costurilor depoluării, este recomandabilă, mai ales în cazul siturilor afectate de poluări multiple, desfășurate de-a lungul timpului.

Tabelul 4.4.1 Matrice destinată alegerii unei tehnologii de depoluare după criterii tehnice [22]

Nr. crt.	Criterii / Tehnologii		Izolare (etanşare)			Excavare (evacuare) urmată de					Metode "in situ"						
			Perete	Cuvertură	Fund	Depozitare controlată	Tratare termică	Tratare chimică	Spălare	Tratare biologică	Pompare	Venting	Tratare chimică	Spălare	Tratare electrocinetică	Tratare biologică	Tratare termică
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	**Poluant**																
1.1	**anorganic**	• imobil	++	++	++	++	-	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-
		• mobil	++	++	++	+	-	+	-	-	++	-	+	-	++	-	-
1.2	organic	• volatil	+	+	-	-	-	-	-	-	++	++	-	-	-	+	++
		• slab adsorbabil	+	+	+	-	++	-	+	-	++	+	-	+	-	+	+
		• puternic adsorbabil şi biodegradabil	+	+	+	++	++	+	+	++	-	+	-	+	-	++	+
		• puternic adsorbabil şi nebiodegradabil	+	+	+	-	++	-	+	-	-	-	-	+	-	-	+
		• densitatea mai mică decât a apei	+	+	-	+	++	+	-	-	+	+	-	-	-	-	++
		• densitatea mai mare decât a apei	+	+	+	-	+	-	+	-	+	+	-	-	-	-	+
2	**Geologie**																
2.1	**roci mobile**																
2.1.1	$K \leq 10^{-5}$ m/s	• nesaturate	-	++	-	++	++	++	++	++	+	+	-	++	+	-	++
		• saturate	++	++	++	++	++	++	++	++	-	-	-	+	+	-	-
2.1.2	$K > 10^{-5}$ m/s	• nesaturate	-	++	-	++	++	++	++	++	++	++	+	+	+	-	++
		• saturate	++	++	++	++	++	++	++	++	++	+	+	+	++	--	-

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
22	roci consolidate	• nesaturate	-	++	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-
		• saturate	+	++	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-
23	roci foarte eterogene	• nesaturate	-	++	-	++	++	++	++	++	-	+	-	-	-	-	-
		• saturate	++	++	++	++	++	++	++	++	+	-	-	-	-	-	-
3	**Poluare**																
3.1	orizontală	• suprafață mare	-	-	-	-	-	-	-	-	++	++	-	-	-	+	-
		• suprafață mică	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
3.2	verticală	• în profunzime	+	+	-	-	-	-	-	-	++	+	+	-	-	++	-
		• aproape de suprafață	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
4	**Exigențe**																
4.1	nivel scăzut al poluării reziduale		-	-	-	++	++	++	++	++	+	++	-	-	-	-	-
4.2	durată scurtă de depoluare		++	++	++	++	++	++	++	++	-	+	+	-	-	-	+
4.3	soluție durabilă		-	-	-	++	++	++	++	++	++	++	-	++	++	++	++
4.4	depoluare controlabilă în timp		+	+	+	++	++	++	++	++	+	+	+	+	+	+	+
5	**Stadiul tehnicii**		xxx	xxx	x	xxx	xxx	xx	xxx	xxx	xxx	xxx	xx	xx	xxx	xxx	xx

Semnificația notațiilor:

- **(-)** tehnică inadecvată;
- **(+)** tehnică convenabilă condiționat;
- **(++)** tehnică adecvată;
- **(x)** tehnică laborator;
- **(xx)** tehnică pilot;
- **(xxx)** tehnică operațională industrial.

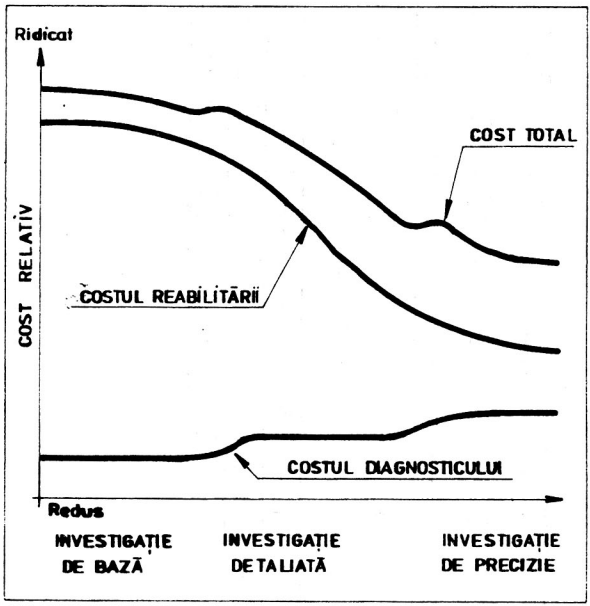


Fig. nr. 4.4.2. Influența gradului de investigație a unui sit, asupra costului depoluării

In vederea comparării costurilor financiare specifice, aferente diferitelor metode de depoluare a solurilor şi apelor subterane, pentru fiecare metodă au fost luate în calcul următoarele elemente principale:

- ⇒ instalarea pe sit a echipamentelor de lucru destinate depoluării;
- ⇒ materialele consumabile (cărbune activ, geomembrane, solvenți etc.);
- ⇒ energia şi fluidele de lucru (electricitate, abur, aer comprimat, apă etc.);
- ⇒ cheltuielile de salarizare cu personalul implicat în exploatare şi întreținere;
- ⇒ amortismentele aferente echipamentelor de lucru.

Nu au fost introduse în costurile financiare comparabile:

- ✓ lucrările corespunzătoare diagnosticului, analizei de risc şi studiului de fezabilitate a filierei de depoluare;
- ✓ urmărirea şi controlul operațiilor de depoluare;
- ✓ realizarea bilanțului final, după reabilitare;
- ✓ reamenajarea sitului după oprirea lucrărilor de depoluare (umplerea excavațiilor, eliberarea suprafețelor ocupate, vegetalizarea etc.).

Procedând astfel, Paul Lecomte [25] stabileşte ordinul de mărime a costurilor specifice, corespunzătoare principalelor metode de depoluare a solurilor şi apelor subterane (tabelul 4.4.2).

Tabelul 4.4.2. Costurile specifice (în franci francezi) ale depoluării prin diferite metode

Nr. crt.	Metoda de depoluare	Costul specific
1	Depozitare la rampe de reziduuri	500÷1000 FF/t
2	Pompare selectivă	100÷500 FF/m^3
3	Venting (cu diminuarea concentraţiei de poluant de la 1000 la 100 ppm)	100-200 FF/t în 4÷8 luni
4	Stripping pe sit (în coloană)	150÷300 FF/m^3
5	Izolare "în siguranţă", în depozite speciale	4000÷6000 FF/t
6	Etanşare prin turnarea unui perete - barieră	350÷1050 FF/m^2
7	Etanşare prin palplanşe	240÷640 FF/m^2
8	Etanşare prin geomembrane	200÷500 FF/m^2
9	Acoperire "în siguranţă", cu colectarea gazului	200÷300 FF/m^2
10	Stabilizare pe sit sau inertare	150÷1200 FF/t
11	Vitrificare "in situ"	1200÷2500 FF/t
12	Spălare soluri excavate	150÷600 FF/t uneori până la 1000 FF/t
13	Electroliză "in situ"	400÷1200 FF/t
14	Transformare prin reacţii chimice	60÷600 FF/t
15	Incinerare în afara sitului	1800÷3000 FF/t uneori până la 7000 FF/t
16	Tratare termică pe sit	250÷1350 FF/t
17	Biodecontaminare "in situ"	100÷300 FF/t
18	Compostare, << biopile >>	150÷400 FF/t
19	Biodegradare în reactoare	300÷600 FF/t

Examinând costurile specifice inserate în tabelul 4.4.2, putem constata, la modul general, că metodele de depoluare cele mai puţin costisitoare sunt pomparea, ventingul, strippingul şi biodecontaminarea. La nivelul unor costuri relativ avantajoase, se situează şi unele metode de etanşare, stabilizare, inertare, spălare şi desorbţie termică a poluanţilor, aplicate în condiţii favorabile. Funcţie de locul aplicării depoluării, costurile cresc în ordinea: depoluare "in situ", depoluare pe sit şi depoluare în afara sitului. Limitele largi ale costului pentru aceeaşi metodă se explică prin condiţiile foarte variate de aplicare efectivă a depoluării.

5. METODE DE DEPOLUARE A SOLURILOR ŞI A APELOR SUBTERANE

5.1. CLASIFICARE ŞI PRINCIPII GENERALE

Metodele de depoluare cuprind întreaga gamă de tehnici curative, menite să neutralizeze sau să blocheze fluxul de noxe generate de poluare.

Clasificarea acestor metode se poate face funcţie de locul de aplicare, în raport cu situl-poluant, precum şi funcţie de principiile tehnice de depoluare.

5.1.1. Clasificare bazată pe criteriul locului de aplicare

După acest criteriu, se disting trei categorii de metode de depoluare:

- metode aplicabile în afara sitului;
- metode aplicabile pe sit;
- metode aplicabile "in situ".

Metodele aplicabile în afara sitului constau în evacuarea solului sau a apei poluate din mediul lor natural (prin excavare sau pompare), transportul acestora în afara sitului şi execuţia lucrărilor de depoluare în centre specializate. Uneori, aceste metode prevăd şi readucerea pe sit a materialului depoluat.

Principalele avantaje ale acestor metode sunt: extirparea rapidă şi totală a componentelor contaminate; posibilitatea continuării activităţii pe sit şi eficienţa ridicată de depoluare, conferită de centrele specializate. Pe de altă parte, metodele aplicabile în afara sitului sunt marcate de inconveniente notabile: costul ridicat al transportului, riscul dispersării parţiale a poluanţilor în timpul lucrărilor de evacuare, încărcare, transport şi descărcare; impunerea unor limite de concentraţii în poluanţi, înainte de tratare; evitarea amestecului de poluanţi etc.

Metodele aplicabile pe sit se aseamănă cu metodele aplicabile în afara sitului, deoarece au la bază principiul evacuării solului şi apelor contaminate din mediul lor natural. După evacuare însă, produsele contaminate nu mai sunt transportate în afara sitului, ci sunt tratate pe sit, utilizând instalaţii de depoluare mobile, care ulterior pot fi folosite în altă parte. Procedând astfel, se suprimă transportul produselor poluate, precum şi riscurile legate de acesta. Procesul de depoluare desfăşurat pe sit poate deranja sau incomoda activitatea de bază specifică sitului. La rândul lor, echipamentele de depoluare montate pe sit trebuie să se adapteze condiţiilor de instalare şi exploatare impuse de ocupanţii sitului.

Metodele aplicabile "in situ" au ca particularitate inedită execuţia lucrărilor de depoluare direct în mediul poluat, fără a se apela la lucrări de evacuare. Sistemul tehnic în sine, comportă două părţi distincte: o parte mobilă, instalată la suprafaţa sitului, cu posibilităţi de utilizare în altă parte după terminarea lucrărilor de depoluare, şi o parte

inserată în mediul subteran poluat. Tehnologiile "in situ" oferă posibilitatea depoluării simultane atât a solului, cât şi a apelor subterane. Echipamentele aferente acestor tehnologii sunt în general uşor de amplasat dar presupun o exploatare de specialitate delicată. In timpul exploatării este dificil de apreciat volumul tratat, configuraţia acestuia şi eficienţa procesului de depoluare.

5.1.2. Clasificare funcţie de principiile tehnice de depoluare

Indiferent de locul aplicării procesului de depoluare, putem distinge, funcţie de principiile tehnice generale de depoluare, patru mari grupe de metode: fizice, chimice, termice şi biologice.

a). Metodele fizice de depoluare a solurilor şi a apelor subterane constituie, în prezent, categoria cea mai extinsă în ceea ce priveşte aplicabilitatea practică.

In cadrul metodelor fizice de depoluare se pot deosebi:

- metode bazate pe imobilizarea fizică a poluanţilor, fie prin izolare (etanşare, blocare hidraulică), fie prin stabilizare sau inertare;
- metode bazate pe extracţia fizică a poluanţilor din mediul contaminat, concretizate prin: excavare, pompare, spălare, flotaţie, extracţie de gaze sub vid (venting); injecţie de aer cu presiune (sparging, hidroşoc, geoşoc, UVB, stripping); extracţie electrocinetică etc.

b). Metodele chimice sunt aplicate pentru distrugerea, separarea, neutralizarea sau transformarea poluanţilor în urma unor reacţii chimice specifice. Dintre acestea, cele mai utilizate sunt: extracţia chimică, oxidarea, reducerea, declorurarea şi precipitarea.

c). Metodele termice au ca principiu de bază extracţia, distrugerea sau imobilizarea poluanţilor prin supunerea materialului contaminat la temperaturi ridicate. Incinerarea, desorbţia termică şi vitrificarea mediului contaminat, reprezintă metodele termice de depoluare cele mai cunoscute.

d). Metodele biologice se bazează, în principal, pe degradarea poluanţilor datorită activităţii microorganismelor (bacterii, ciuperci etc.). Biodegradarea se poate realiza în condiţii aerobe sau anaerobe . Curent utilizate în practica biodegradării sunt: bioreactorul, biodegradarea în vrac (compostare, land farming, biopile), biodegradarea in situ, bioventingul şi biospargingul. Biolixivierea şi bioacumularea fac parte dintr-o altă categorie de metode biologice, care nu presupun distrugerea poluanţilor, ci doar separarea lor de mediul contaminat.

In continuare, metodele corespunzătoare celor patru grupe prezentate succint în clasificare sunt detaliate din punct de vedere tehnic şi funcţional, evidenţiindu-se de fiecare dată, avantajele şi inconvenientele care decurg din aplicarea lor în practica depoluării.

5.2. METODE FIZICE DE IMOBILIZARE A POLUANŢILOR

Spre deosebire de alte metode de depoluare, imobilizarea fizică a poluanţilor nu presupune distrugerea acestora, ci doar blocarea migrării lor, fapt ce reduce mult impactul poluării asupra mediului ambiant.

Prin definiţie, aceste tehnici sunt aplicate cu precădere "in situ". In anumite condiţii, se recurge însă şi la imobilizarea poluanţilor pe sit sau în afara sitului. Din multiplele forme aplicative ale acestor metode sunt prezentate, în cele ce urmează, etanşarea, blocarea hidraulică, stabilizarea şi inertarea [10; 25; 60].

5.2.1. Etanşarea

Izolarea prin etanşare constă în închiderea fizică a mediului contaminat, prin utilizarea unui sistem etanş de protecţie format din pereţi, cuvertură şi fund. Acest sistem, folosit la început doar pentru rampele de reziduuri menajere, s-a dovedit eficient şi fiabil şi pentru izolarea solurilor şi apelor subterane contaminate.

Aşadar, obiectivul principal urmărit în acest caz este stoparea migrării poluanţilor prin utilizarea unor bariere fizice care contracarează efectele dispersiei. Construirea şi instalarea acestor bariere fizice sunt concepute pentru a face faţă multiplelor forme de dispersie a poluanţilor (fig. 5.2.1 a.). Sistemul de etanşare prevăzut nu trebuie să permită intrarea apei (vectorul principal al migrării) în zona contaminată. Pentru a împiedica pătrunderea apelor de infiltraţie de la suprafaţa solului, este necesară acoperirea zonei contaminate cu o cuvertură etanşă. De asemenea, stoparea fluxului de ape provenit din părţile laterale (mai ales în cazul prezenţei apei subterane) se impune prin utilizarea unor pereţi laterali etanşi.

Funcţie de situaţia specifică în care se găseşte zona poluată, pereţii etanşi pot realiza o închidere laterală completă (fig.5.2. 1.b.) sau parţială, prin devierea apei subterane din amonte (fig. 5.2.1.c). In plus, trebuie avut în vedere suprimarea posibilităţilor de migrare a poluanţilor în direcţia verticală. Dacă operaţia de izolare se realizează după excavarea solului poluat, materialul excavat se va depune într-o alveolă cu fund şi pereţi etanşi (fig. 5.2.1.d). In schimb, dacă izolarea se face in situ, atunci pereţii laterali etanşi vor fi coborâţi şi ancoraţi în substratul impermeabil al acviferului (fig. 5.2.1.e.). In situaţia inexistenţei unui astfel de substrat impermeabil, pereţii laterali vor fi coborâţi mai jos de nivelul inferior al corpului de impregnaţie cu poluanţi (fig. 5.2.1.b).

Un alt obiectiv important de realizat, în afara barierelor de izolare, este controlul şi recuperarea substanţelor solubilizate, precum şi a emanaţiilor gazoase formate în interiorul zonelor izolate.

Aceste operaţii se fac utilizând puţuri şi sonde, care traversează cuvertura etanşă, permiţând realizarea de măsurători specifice şi evacuarea substanţelor solubilizate şi a gazelor. De obicei, zonele poluate, etanşate in situ cu pereţi şi cuverturi impermeabile, sunt controlate cu piezometre şi sonde de aerisire dispuse conform fig. 5.2.2. a.

In cazul izolării pe sit, în alveolă, fundul alveolei este prevăzut cu o reţea de drenuri aşezate într-un strat de material permeabil, care permite colectarea substanţelor solubilizate, la puţurile de evacuare (fig. 5.2.2.b).

Pentru realizarea etanşării zonelor poluate, se recurge de obicei, la două tipuri de materiale:

- materiale naturale cu permeabilitate foarte mică, practic impermeabile (argile);
- geomembrane artificiale.

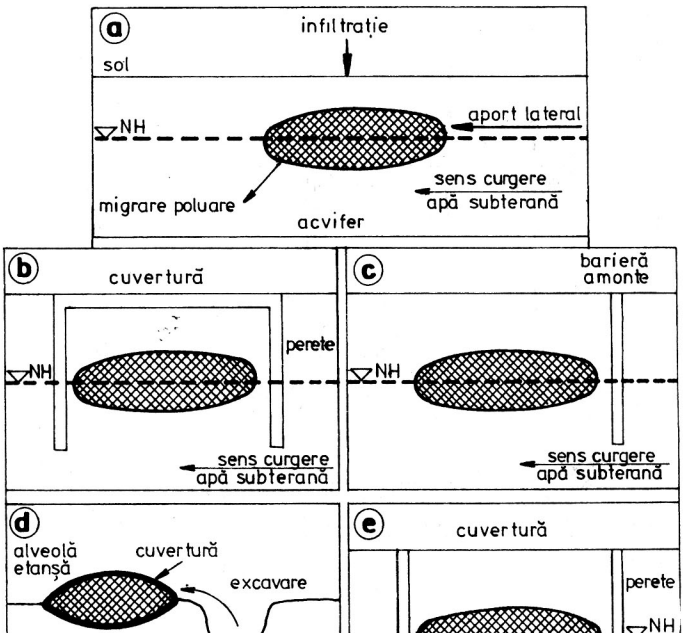


Fig. nr. 5.2.1 Variante de etanşare a zonelor poluate

Argilele utilizate ca material de etanşare trebuie să aibă o permeabilitate extrem de redusă. Coeficientul de filtraţie al acestor argile trebuie să fie de maximum 10^{-8} m/s, în general impunându-se coeficienţii de filtraţie cu valori sub 10^{-10} m/s.

Grosimea stratelor de material argilos, necesară pentru realizarea elementelor de etanşare, se află într-un raport de directă proporţionalitate cu coeficientul de filtraţie şi variază de la câteva zeci de centimetri până la câţiva metri. Uneori, pentru diminuarea permeabilităţii argilelor, acestea se amestecă cu bentonită, ciment şi alţi lianţi hidraulici.

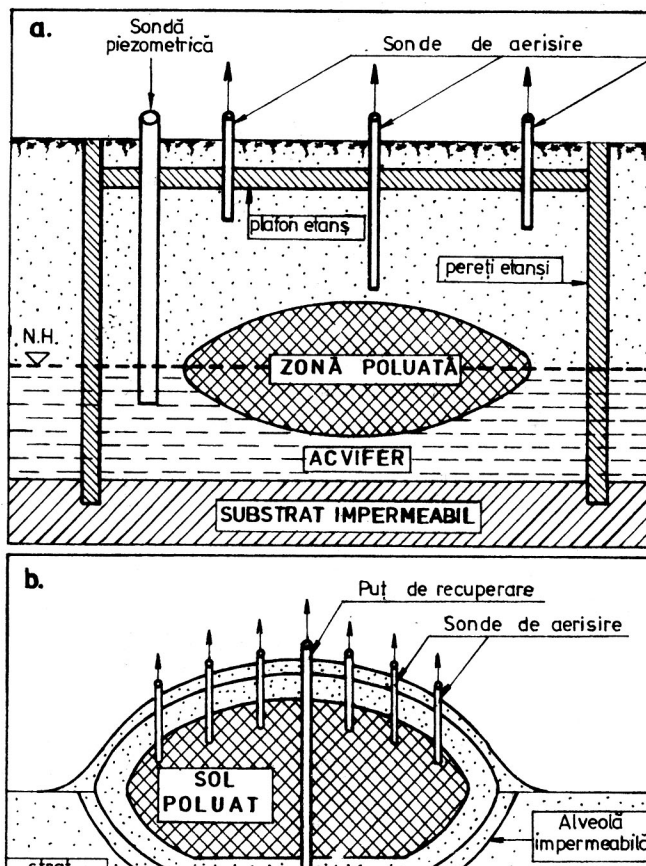


Fig. 5.2.2. Sisteme de control şi evacuare a substanţelor lixiviate şi a gazelor din zonele poluate, etanşate

Geomembranele, folosite în tehnica etanşării ca bariere antipoluare, sunt executate de obicei din răşini polimerice şi se prezintă sub forma unor folii de grosimi diferite.

In prezent, geomembranele fabricate pe bază de polietilenă de densitate ridicată sunt cele mai apreciate, deoarece sunt impermeabile pentru apă şi solvenţii clorati, posedând în acelaşi timp o remarcabilă rezistenţă fizică în timp. Alături de această categorie de geomembrane, în practica etanşării se întâlnesc adesea geomembrane pe bază de PVC, polietilenă clorată şi elastomeri.

Condiţiile de bază impuse geomembranelor, în afara impermeabilităţii, sunt rezistenţa la intemperii, la atacul chimic al diferitelor substanţe şi la coroziune. Este cunoscut faptul că geomembranele sunt sensibile la radiaţiile ultraviolete şi la oxidare. De aceea se impune acoperirea lor cu materiale naturale protectoare imediat după instalarea în teren.

Un alt punct sensibil al geomembranelor este asamblarea lor prin sudură specială, operaţie deosebit de delicată şi pretenţioasă.

Realizarea elementelor de etanşare a solurilor şi apelor subterane contaminate presupune, de cele mai multe ori, combinarea materialelor sedimentare naturale cu geomembranele impermeabile. La acestea se mai adaugă uneori, pentru asigurarea unei filtrări adecvate, membranele sintetice filtrante, numite geotextile.

Astfel de combinaţii sunt prezentate în fig. 5.2.3 şi în fig.5.2.4, care reprezintă cuvertura, respectiv fundul tip al unei alveole de etanşare.

Dacă în zona poluată, supusă etanşării, nu sunt disponibile argile impermeabile, este posibilă şi utilizarea unor argile ceva mai permeabile, în acest caz impunându-se însă creşterea grosimii stratului argilos.

O grijă deosebită trebuie acordată şi straterelor drenante, care se dimensionează ca grosime şi permeabilitate funcţie de caracteristicile materialului utilizat.

Metodele de etanşare a solurilor şi apelor subterane contaminate înregistrează o aplicabilitate extinsă în practica depoluării. Merită citate, ca exemple pozitive, punerea în alveolă de către BRGM (Franţa) în 1984, a unui sol contaminat cu reziduuri de pesticide (hexaclorciclohexan) şi etanşările in situ realizate de Solétanche (Franţa) în SUA (1982) şi în Japonia (1992).

Avantajele aplicării acestor metode se regăsesc în facilitatea punerii în operă, în gradul redus de tehnicitate şi în costurile relativ scăzute. Nu trebuie ignorate dificultăţile majore legate de persistenţa în timp a lucrărilor de etanşare. Tasarea, uscarea şi îngheţul sunt factorii cu influenţa cea mai nefastă asupra lucrărilor de etanşare.

Astfel, fenomenele de tasare pot provoca fracturi ale straterelor succesive din alcătuirea unei alveole, fapt ce conduce la pierderea etanşeităţii.

Uscarea pronunţată a materialului argilos utilizat la etanşare are, deseori, drept consecinţă apariţia unor crăpături şi fisuri importante care măresc permeabilitatea straterelor. Ciclurile repetate îngheţ-dezgheţ perturbă de asemenea, etanşeitatea cuverturilor impermeabile.

In mod firesc, toate aceste efecte pot fi prevăzute şi contracarate prin măsuri de precauţie adecvate. Dat fiind faptul că poluanţii nu sunt distruşi ci doar imobilizaţi prin etanşare, asupra acestor metode planează îndoiala justificată, privind durabilitatea lor în timp.

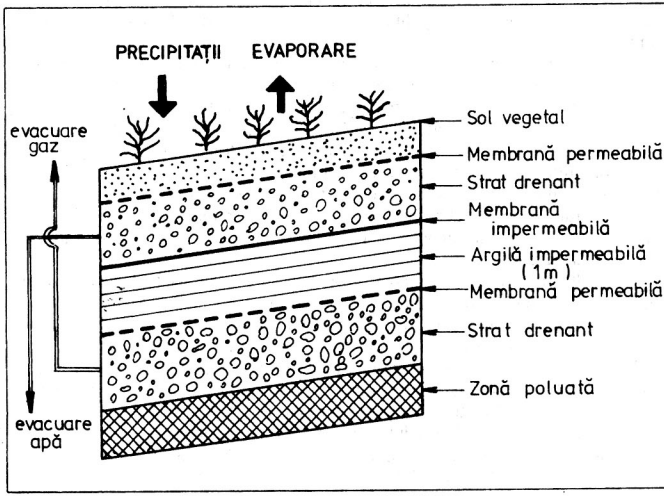


Fig. nr. 5.2.3. Structura tip a unei cuverturi alveolare

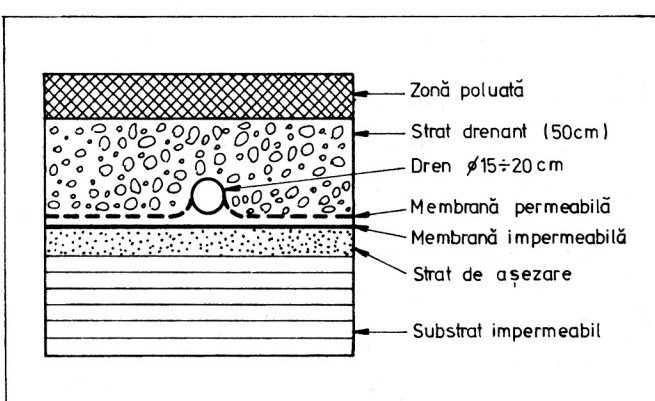


Fig. nr. 5.2.4. Structura tip a unui fund alveolar

5.2.2. Blocarea hidraulică

Blocarea hidraulică a migrării poluanților se aplică provizoriu, în regim de urgență, îndeosebi în situațiile de criză, când poluanții au atins pânza freatică și amenință să se deplaseze în direcția de curgere a apei subterane, spre ținte de importanță majoră, cum ar fi sursele de apă potabilă sau apele de suprafață (fig.5.2.5 a).

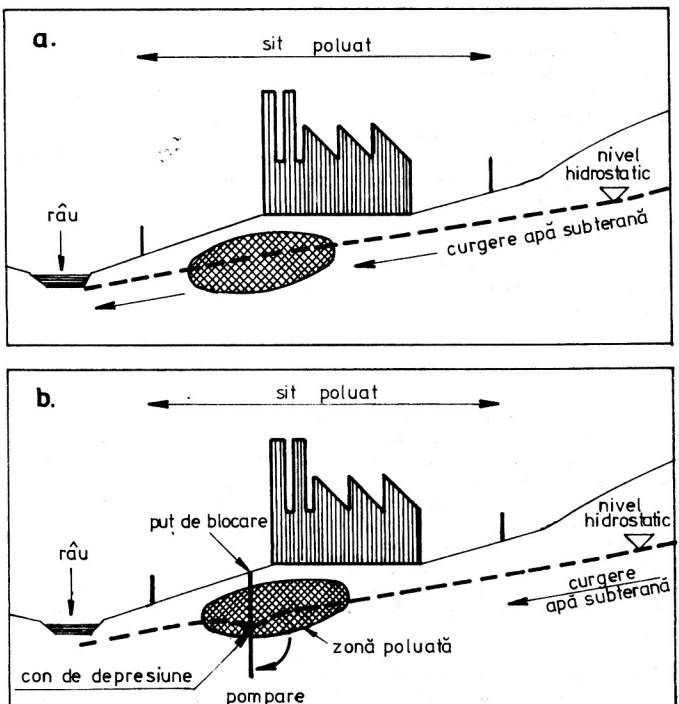


Fig. 5.2.5 Blocarea hidraulică a migrării poluanților

Punerea în aplicare a metodei se face cu destulă ușurință, fără cheltuieli importante, cu condiția să se cunoască condițiile hidrogeologice și hidrodinamice ale

mediului contaminat. O altă condiție impusă aplicării este posibilitatea pompării apei subterane într-un loc invulnerabil (rețeaua de ape uzate din apropiere, bazinele de epurare ale uzinei etc.).

Stoparea migrării poluanților prin blocare hidraulică se face prin instalarea unor puțuri sau sonde de pompare cu priză de apă sub nivelul zonei contaminate, și evacuarea apei în exterior (fig. 5.2.5.b).

In jurul puțului de pompare, numit puț de blocare, se creează la nivelul acviferului un con de depresiune, spre axa căruia se îndreaptă prin sucțiune apa din apropiere, fapt ce blochează curgerea naturală a apei subterane spre râul din vecinătate.

Chiar dacă priza de apă subterană este situată în profunzime, sub corpul de impregnare, contaminarea acesteia este posibilă prin difuziune. Se impune, prin urmare, epurarea la suprafață a apei poluate. Problema cea mai delicată rămâne stabilirea debitului minim de pompare pentru blocarea curgerii naturale a apei subterane, în condițiile unei dispersii reduse.

O creștere importantă a eficienței blocării hidraulice se obține prin reintroducerea în acvifer a apei depoluate, utilizând un puț situat în aval de puțul de pompare. Simplitatea și ușurința punerii în aplicare precum și costul redus al blocării hidraulice reprezintă principalele avantaje ale acestei metode. Șansele de reușită ale metodei sunt mai ridicate în cazul unei mobilități reduse a poluanților.

Oricum, problema poluării nu este rezolvată definitiv prin aplicarea blocării hidraulice. Se asigură doar timpul necesar unor pregătiri de intervenție curativă, cu caracter definitiv.

5.2.3. Stabilizarea și inertarea

Stabilizarea și inertarea sunt două metode înrudite ca principiu și ca mod de aplicare. Ele sunt adecvate atât pentru solurile poluate, cât și pentru deșeuri.

Stabilizarea constă în transformarea unui poluant solubil în compus insolubil pe baza unei reacții chimice sau în virtutea absorbției pe o matrice neutră.

Inertarea sau solidificarea se bazează pe amestecul solului poluat cu anumite produse adjuvante, în scopul obținerii unui material compozit solid, impermeabil și nereactiv. In ambele cazuri poluanții nu sunt distruși ci doar imobilizați într-o matrice stabilă sau inertă. Procedeul de solidificare cu aplicabilitatea cea mai extinsă constă în realizarea unui amestec ciment-apă - sol poluat, amestec care după întărire formează un material dur, nelixiviabil și stabil în timp.

Un alt procedeu, de asemenea frecvent utilizat, folosește pentru solidificarea solului poluat, varul și cenușa de termocentrală.

Utilizarea asfaltului reprezintă o altă soluție tehnologică validă în procesele de stabilizare - inertare a solurilor poluate. In acest caz, solul contaminat este mărunțit și amestecat la cald cu asfalt, obținându-se după răcire un material solid, nereactiv. Eventualii compuși volatili, nocivi rezultați din proces sunt recuperați și tratați separat.

Un rol important în stabilizarea poluanților lichizi este deținut de substanțe adsorbante, neutre și nebiodegradabile. Dintre acestea se remarcă substanțele

minerale nemetalifere: argilele, zeoliții și gipsul. Tratarea argilelor cu ioni de amoniu, determină o creștere importantă a distanței dintre foițele pachetului argilos. In acest fel crește capacitatea și eficiența reținerii compușilor organici de către sarcinile electrice negative ce acoperă suprafața foițelor de argilă. In afară de acestea, cărbunele activ și silicatul de sodiu sunt, de asemenea, substanțe cu largă utilizare în stabilizarea poluanților lichizi.

In principiu, există două variante aplicative ale metodelor de stabilizare - inertare:

a). Varianta pe sit, care presupune excavarea solului poluat și efectuarea pe sit a amestecului cu adjuvanți și apă. Materialul compozit obținut este redepus în zona excavată în vederea întăririi. Această metodă este mai laborioasă și mai costisitoare, dar prezintă avantajul unei omogenizări corecte a produselor, ceea ce conferă o calitate superioară materialului solidificat.

b). Varianta in situ, care constă în solidificarea solului poluant chiar în mediul său natural, fără a mai fi necesară operația de excavare. Procedeele operaționale de acest tip se bazează pe utilizarea unor echipamente de lucru adecvate, asemănătoare într-o oarecare măsură cu forezele clasice.

In figura 5.2.6 este redat schematic procedeul de inertare in situ, pus la punct de firma americană S.M.W.Seiko [25].

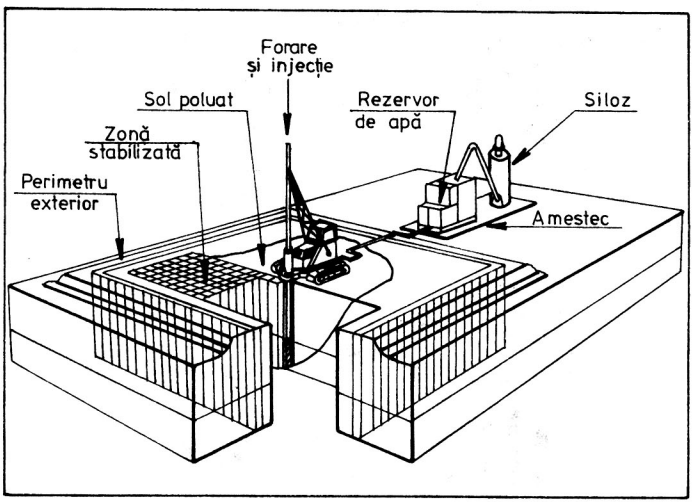


Fig. 5.2.6. Schema de principiu a procedeului S.M.W.Seiko, de inertare in situ a solurilor poluate

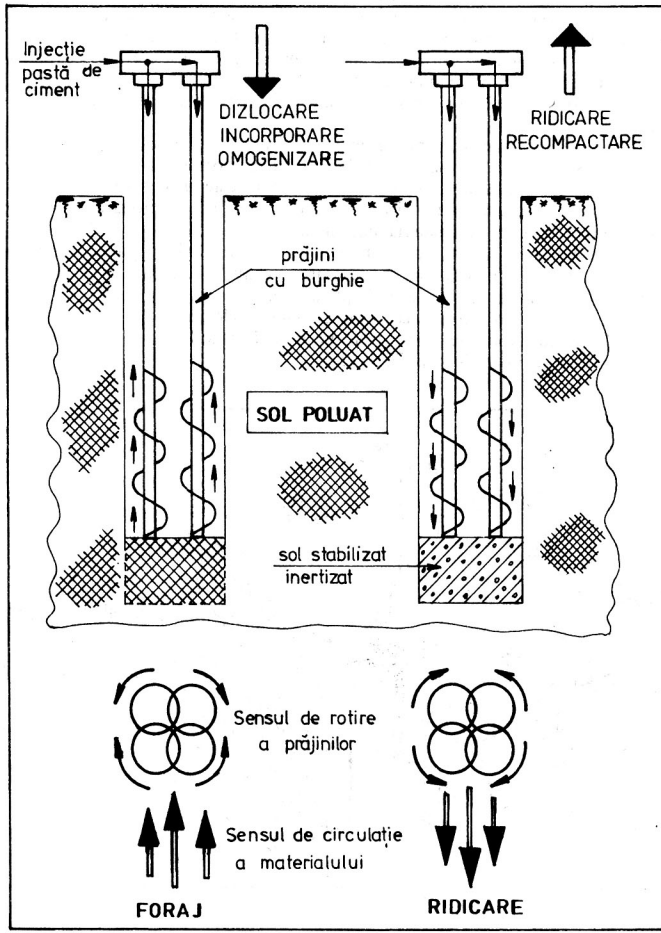


Fig. 5.2.7. Schema de principiu a procedeului Colmix de inertare in situ a solurilor poluate

Solidificarea conform acestui procedeu se face prin injecția unei paste de ciment la nivelul burghiului de foraj. Liantul hidraulic este dozat progresiv prin tubul prăjinii de foraj iar condiționarea acestuia cu solul poluat se face concomitent cu forarea. După retragerea burghiului se obține o coloană cimentată. Procedeul este repetat continuu prin execuția succesivă de coloane cimentate, tangente, ajungându-se în final la solidificarea integrală a zonei contaminate. Acest procedeu de inertare in situ este utilizat și pentru realizarea pereților de etanșare în jurul unei zone poluate.

Adâncimea maximă până la care se poate lucra este de circa 30 metri, iar productivitatea instalației este de circa 75 m^3/zi.

Un alt procedeu de inertare, numit Colmix, a fost pus la punct de firma Bachy [33]. Acesta este asemănător cu cel prezentat anterior și este utilizat deopotrivă pentru inertarea in situ a solurilor contaminate și a depozitelor de deșeuri.

Principiul procedeului Colmix, prezentat schematic în fig. 5.2.7, se bazează pe solidificarea directă în masiv a solului contaminat, utilizând o foreză specială echipată cu burghie multiple și cu un sistem de injecție a pastei de liant hidraulic.

Prăjinile cu burghie multiple sunt ghidate pe verticală pentru execuția forajelor care ajung în mod curent la adâncimi de circa 40 m. La coborâre, burghiele multiple execută simultan trei operațiuni principale:

⇒ dizlocarea solului contaminat;
⇒ încorporarea în masa solului contaminat a pastei de liant (ciment, var etc.), care este injectată axial prin prăjinile de foraj;
⇒ omogenizarea solului cu liantul hidraulic.

La ridicare, burghiele multiple execută compactarea materialului compozit care se întărește în timp și devine inert.

Solidificarea prin cimentare este aplicată cu succes la decontaminarea solurilor poluate cu metale grele (zinc, arsen, plumb, cadmiu, cupru). Astfel, un număr mare de teste comparative de lixiviere a metalelor grele, realizate în SUA, au evidențiat o reducere cu peste 95 % a cantității de substanțe lixiviate din solul poluat cimentat, față de solul netratat.

Stabilizarea cu var sau cu argilă poate fi eficientă pentru compușii hidrocarbonați, solvenții clorați, PCB, creozot și pesticide. In cazul solvenților și hidrocarburilor există riscul volatizării parțiale a poluanților în cursul executării operației de stabilizare.

Procedeele de stabilizare și inertare prezintă avantajul înlăturării evasitotale a riscului de migrare a poluanților în mediu.

Un alt avantaj ține de faptul că lucrările de depoluare efectuate nu necesită o urmărire și un control minuțios în timp, deoarece nu se mai pune problema infiltrațiilor, emanațiilor etc. In fine, materialele utilizate în proces sunt materiale curente, ușor de procurat și relativ ieftine.

Ca dezavantaje ale metodei pot fi amintite:

- creșterea volumului de material in situ, prin adaos de produse inertante,
- volatilizarea parțială a produselor organice în timpul procesului,
- dificultatea omogenizării corecte in situ a adjuvanților cu solul contaminat.

5.3. METODE FIZICE DE EXTRACŢIE A POLUANŢILOR

Metodele fizice de extracţie a poluanţilor sunt cele mai numeroase şi ating un domeniul larg de aplicabilitate. La baza acestor metode stă acelaşi principiu general: eliberarea solului şi a apei subterane de substanţele poluatoare, utilizând mijloace şi procedee fizice.

Este adevărat că simpla extracţie a poluantului din mediul contaminat nu rezolvă integral problema poluării. De aceea, după extracţie se impune urmărirea, în continuare, a poluantului şi tratarea lui, astfel încât, în final, riscurile induse asupra mediului ambiant să fie nule.

Cele mai cunoscute metode fizice de extracţie a poluanţilor din solurile şi din apele subterane contaminate sunt: excavarea, pomparea, spălarea, flotaţia, extracţia gazelor sub vid (ventingul); injecţia de aer cu presiune (sparging, hidroşoc, geoşoc, UVB, stripping) şi extracţia electrocinetică,

5.3.1. Excavarea

Excavarea solului contaminat este cea mai simplă metodă fizică de depoluare. Ea se aplică utilizând excavatoare obişnuite, în cazul unor poluări accidentale şi punctiforme ale solului, când poluantul poate să ajungă în scurt timp la pânza freatică. Avantajele excavării solului poluat sunt evidente: simplitate şi rapiditate în aplicare, posibilitatea eliminării totale a materialului contaminat şi costuri reduse de execuţie.

Inconvenientele metodei sunt perceptibile abia după operaţia de excavare propriu-zisă, când se impune depozitarea în siguranţă a materialului extras sau tratarea acestuia într-o instalaţie de decontaminare specializată. Transportul solului contaminat la locul depoluării, precum şi operaţiile de încărcare - descărcare, necesită precauţii importante, menite să înlăture riscul unor contaminări prin transfer.

Pe de altă parte, acceptarea unui sol contaminat de către centrele de depoluare se face pe baza unor reguli stricte, care impun, în primul rând, cunoaşterea caracteristicilor calitativ-cantitative ale produsului destinat tratării.

Unii poluanţi îşi schimbă caracteristicile după execuţia lucrărilor de excavare. De exemplu, aerarea prin excavare, conduce la schimbarea condiţiilor de oxido-reducere a metalelor prezente în sol, având repercusiuni asupra mobilităţii acestora. Există de asemenea riscul ca în timpul operaţiei de excavare unii poluanţi să migreze în profunzime. Dacă excavarea se execută în apropierea unor clădiri, trebuie avute în vedere şi posibilele implicaţii negative ale excavării asupra stabilităţii fundaţiilor.

5.3.2. Pomparea

Pomparea deţine o vechime importantă în rândul metodelor de depoluare a acviferelor şi înregistrează, în acelaşi timp, aplicabilitatea cea mai extinsă.

In practică, sunt întâlnite mai multe variante ale acestei metode. Una dintre ele, denumită "blocare hidraulică" a fost deja prezentată la punctul 5.2.2. Pe lângă

aceasta, alte trei metode sunt frecvent utilizate:

- pomparea la suprafață a apei poluate din acvifer, urmată de operații de decontaminare specifice (pomparea simplă);
- pomparea selectivă a poluanților care plutesc la partea superioară a acviferului;
- combinațiile pompării cu alte metode de separare selectivă.

In continuare, sunt prezentate principiul și modul de aplicare al acestor trei metode de pompare.

a). Pomparea simplă se aplică mai ales în cazul contaminării apei subterane cu poluanți solubili și puțin adsorbabili, în acvifere cu permeabilitate bună [3].

Punerea în aplicare a acestei metode presupune realizarea unor puțuri sau foraje care pătrund în zona contaminată a acviferului și care sunt echipate cu pompe menite să asigure evacuarea apei poluate. La suprafață, apa poluată este supusă decontaminării prin diferite procedee (stripping, adsorbție pe cărbune activ, biodegradare etc.).

După decontaminare, apa poate fi deversată în apele de suprafață din apropiere, poate fi utilizată în diferite domenii sau poate fi reintrodusă în acvifer prin puțuri și foraje de injecție. Reintroducerea apei în acvifer este posibilă atât în amonte, cât și în aval de puțurile și forajele de pompare.

Astfel, în figura 5.3.1 este redat schematic procesul de pompare, depoluare și reintroducere în acvifer a apei subterane, puțul de injecție fiind amplasat în amonte de puțul de pompare.

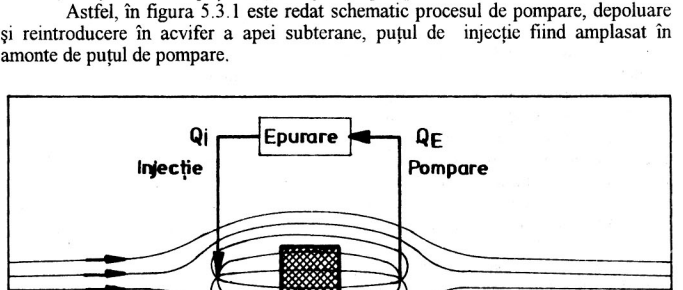


Fig. 5.3.1. Amplasarea puțului de injecție în amonte de puțul de pompare

Reintroducerea apei subterane în acvifer, cu amplasarea puțului de injecție în aval de puțul de pompare (conform fig. 5.3.1), permite blocarea hidraulică a poluanților prin inversarea locală a sensului de curgere a apei subterane.

Numărul puțurilor și forajelor de pompare și injecție, debitul și locul amplasării lor sunt elementele cheie ale depoluării acviferelor prin pompare simplă.

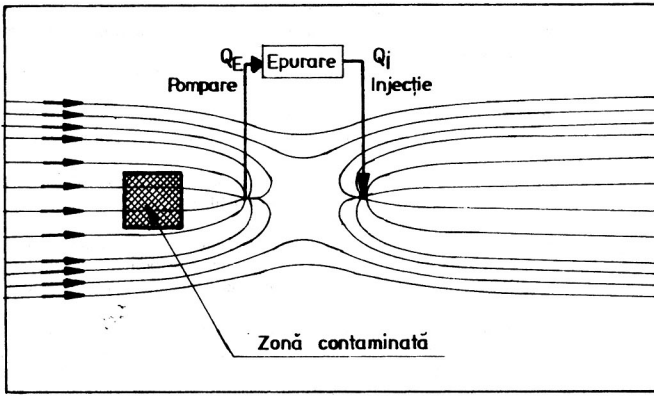


Fig. 5.3.2. Amplasarea puțului de injecție în aval de puțul de pompare

Dacă se cunosc în mod detaliat caracteristicile hidrogeologice ale acviferului poluat, pomparea simplă poate fi realizată, exploatată și controlată cu ușurință. Punerea în operă a metodei nu necesită investiții mari și se poate realiza cu destulă rapiditate. Rezultatele pompării simple nu sunt pe măsura așteptărilor, iar durata depoluării este mare, atingând uneori câțiva ani. Într-adevăr, prin aplicarea pompării simple, concentrația poluanților în apa subterană scade destul de lent în timp, ajungând la o limită inferioară de multe ori inconvenabilă. Scăderea în continuare a concentrației poluanților sub această limită, numită concentrație reziduală, este posibilă numai prin pomparea unor volume foarte mari de apă, fapt ce necesită un timp îndelungat de depoluare, asociat unor costuri exagerate.

Pe de altă parte, oprirea pompării determină o creștere a concentrației reziduale din cauza migrării poluanților atât din zona nesaturată, cât și din lentilele mai puțin permeabile ale acviferului. În plus, poluanții adsorbiți pe rocile din interiorul conului de depresiune (format în timpul pompării) pot fi mobilizați după oprirea pompării, prin ridicarea nivelului hidrostatic. Creșterea concentrației reziduale este și efectul acumulării poluanților în zonele de stagnare ale acviferului, unde viteza apei subterane este foarte mică, din cauza blocării hidraulice.

Costurile depoluării prin pompare simplă variază funcție de natura acviferului (o permeabilitate bună corespunde unui cost relativ scăzut) și funcție de caracteristicile poluanților (poluanții adsorbabili, de exemplu, necesită un timp mai îndelungat de depoluare și deci, implică un cost mai ridicat). Alte elemente de diferențiere a costurilor sunt legate de cercetarea preliminară, de echipamentul de lucru, de punerea în aplicare, de controlul parametrilor de lucru și de manoperă [22].

b). Pomparea selectivă este adecvată pentru depoluarea apelor subterane contaminate cu produse organice, în special hidrocarburi, care plutesc la interfața dintre zona saturată și zona nesaturată.

Şi în acest caz, cunoaşterea detaliată a condiţiilor hidrogeologice şi a caracteristicilor substanţelor poluante, reprezintă premisele asigurării reuşitei în aplicarea metodei.

In figura 5.3.3. este prezentat schematic un exemplu de depoluare a unui acvifer contaminat cu hidrocarburi mai uşoare decât apa.

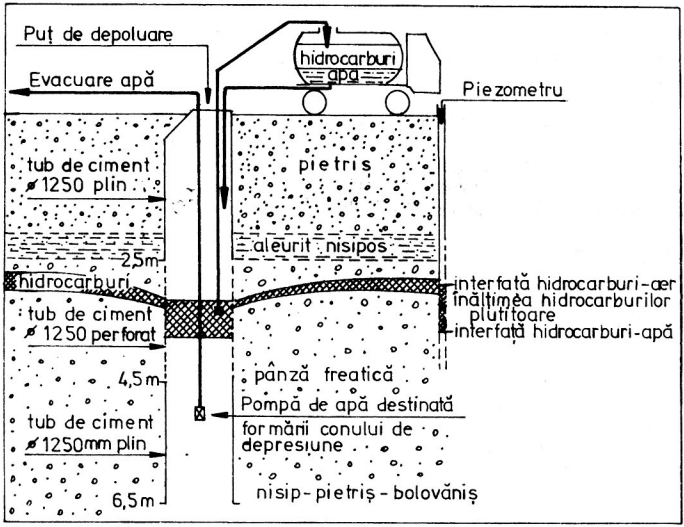


Fig. 5.3.3. Schema unei pompări selective, cu utilizarea a două pompe

Sistemul de pompare selectivă se bazează pe utilizarea a două pompe conexe, fiecare cu rol distinct, amplasate în acelaşi puţ sau în două foraje apropiate. Astfel, pompa de apă este instalată în interiorul acviferului şi are rolul de a crea un con de depresiune în care sunt atrase hidrocarburile plutitoare. Funcţie de parametrii calitativi, apa evacuată prin pompare este epurată la suprafaţă sau este deversată în apele de suprafaţă din apropiere. Există şi posibilitatea reintroducerii apei epurate în acvifer prin puţuri sau foraje adecvate acestui scop. Uneori este chiar recomandabilă o blocare hidraulică a poluanţilor, prin injecţia apei în foraje situate în aval.

Hidrocarburile acumulate la partea superioară a acviferului, la baza conului invers de depresiune, sunt evacuate în mod selectiv cu ajutorul unei pompe speciale, care este amplasată deasupra pompei de apă. De obicei, pompa de apă funcţionează în permanenţă pentru menţinerea conului de depresiune şi atragerea hidrocarburilor, iar pompa de hidrocarburi este activă doar în prezenţa unui strat consistent de hidrocarburi.

Exploatarea celor două pompe este controlată prin sonde conductivimetrice care permit funcționarea pompei superioare numai în prezența hidrocarburilor și care opresc pompa inferioară în cazul coborârii stratului de hidrocarburi până la nivelul de aspirație al acesteia.

Hidrocarburile evacuate selectiv sunt colectate în rezervoare sau cisterne putând fi ulterior valorificate sau distruse în mod controlat.

Aplicarea pompării selective în condiții de mediu favorabile, permite obținerea unui randament ridicat de depoluare. Se recomandă aplicarea rapidă a acestei metode, după o poluare accidentală cu produse mai ușoare decât apa, în vederea stopării fenomenului de migrare a poluanților în acvifer. Procedând astfel, se recuperează selectiv cea mai însemnată cantitate de produse poluante.

Succesul aplicării acestei metode depinde, în mare măsură, de corelarea optimă a debitelor de pompare. Un debit important al pompei de apă determină un con de depresiune extins, fapt ce atrage o cantitate mare de hidrocarburi plutitoare, care pot fi evacuate selectiv cu ajutorul pompei de hidrocarburi. La prima vedere, această situație pare avantajoasă. Dacă luăm însă în considerare fenomenul de favorizare a adsorbției poluanților pe rocile din acvifer, ca urmare a creșterii conului de depresiune, ne punem firesc problema găsirii unui debit optim de pompare care să permită evacuarea selectivă a poluanților plutitori, fără a favoriza o creștere a poluării reziduale.

Charbeneau și colaboratorii săi [3] propun următoarea relație pentru debitul optim de pompare a hidrocarburilor:

$$Q_0 = \frac{2\pi T_0 s}{\ln(R / r_w)}$$

în care,

Q_0 - debitul optim de pompare a hidrocarburilor;

s - coborârea nivelului hidrostatic, indusă prin pomparea unui debit de apă Q_w, fără hidrocarburi;

T_0 - transmisivitatea stratului de hidrocarburi plutitoare;

R - raza de influență a puțului de pompare a apei;

r_w - raza efectivă a puțului.

Printr-o estimare rațională, se consideră:

$\ln(R/r_w) = 7$

Transmisivitatea stratului de hidrocarburi plutitoare se calculează cu formula:

$$T_0 = K_w \frac{\mu_w \rho_0}{\mu_0 \rho_w} \cdot b_0 k_r \quad ,$$

în care:

K_w - permeabilitatea acviferului, pentru apă;

$\frac{\mu_w \rho_0}{\mu_0 \rho_w}$ -raportul dintre vâscozitatea cinematică a apei și a hidrocarburilor;

b_0 - grosimea stratului de hidrocarburi;

k_r - permeabilitatea relativă pentru stratul de hidrocarburi, care poate fi estimată pornind de la textura rocilor și de la grosimea aparentă a stratului de hidrocarburi.

Grosimea aparentă a unui strat de hidrocarburi plutitoare se află prin măsurare directă în puțul de pompare. Diferența între grosimea reală și cea aparentă a stratului de hidrocarburi se datorează capilarității.

In formațiunile cu granule fine, unde porii sunt de dimensiuni reduse, franjul capilar și grosimea aparentă a stratului de hidrocarburi sunt mai mari decât în formațiunile cu granule grosiere.

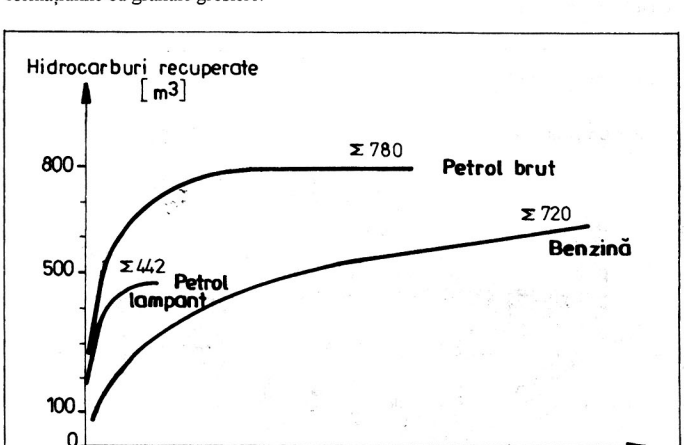


Fig. 5.3.4. Relația dintre hidrocarburile recuperate din acvifer și durata pompării selective [16]

Limitele metodei de depoluare a apei subterane prin pompare selectivă se regăsesc în randamentele relativ reduse de depoluare și în durata mare a acestui proces.

Un colectiv de cercetători francezi condus de Guillemin și Roux [16] au stabilit legătura existentă între cantitatea de hidrocarburi recuperate prin pompare selectivă și durata acestei pompări (figura 5.3.4). In condițiile cele mai favorabile, gradul de recuperare a hidrocarburilor din acvifer se situează în intervalul 50÷80%. In afară de durata pompării, mărimea gradului de recuperare a poluanților mai ușori decât apa depinde de porozitatea rocilor din acvifer, precum și de vâscozitatea acestor poluanți.

c). Combinațiile pompării cu alte metode de separare selectivă se deosebesc de metoda pompării selective, prezentată anterior, doar prin înlocuirea

pompei de hidrocarburi cu alte sisteme de separare: plutitor selectiv, bandă hidrofobă etc. Conul de depresiune, unde se acumulează hidrocarburile, este creat şi în acest caz, de către o pompă de apă, cu funcţionare continuă.

Plutitorul selectiv, reprezentat schematic în figura 5.3.5., este amplasat în stratul de hidrocarburi (tip ulei), format în conul de depresiune [34]. Odată captat în interiorul plutitorului, poluantul este vehiculat, cu ajutorul unei pompe, la un bazin situat la suprafaţa solului.

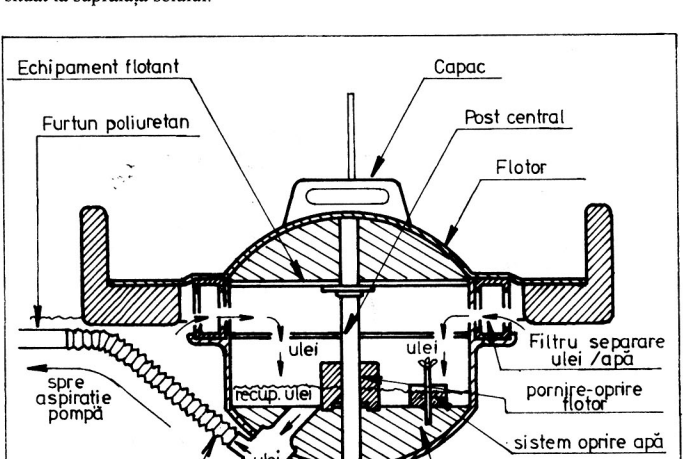


Fig. 5.3.5 Schema plutitorului selectiv, destinat colectării hidrocarburilor [34]

Banda hidrofobă sau oleofilă, asigură atât separarea hidrocarburilor de apă, cât şi transportul acestora pe verticală până la suprafaţa solului (figura 5.3.6.).

Utilizarea acestui sistem de depoluare se dovedeşte oportună atunci când hidrocarburile plutitoare sunt dispuse în strat subţire la partea superioară a acviferului, sau atunci când ele nu se detaşează în mod net de apa subterană, ci formează împreună cu aceasta o emulsie la suprafaţa acviferului.

Datorită faptului că banda este confecţionată dintr-un material hidrofob, picăturile de hidrocarburi oleofile aderă selectiv la suprafaţa benzii şi rămân ataşate de aceasta în timpul transportului pe verticală, până la suprafaţa solului. Desprinderea hidrocarburilor de pe suprafaţa benzii hidrofobe se face cu ajutorul unui raclor care are şi menirea de dirijare a produsului colectat la un bazin tampon.

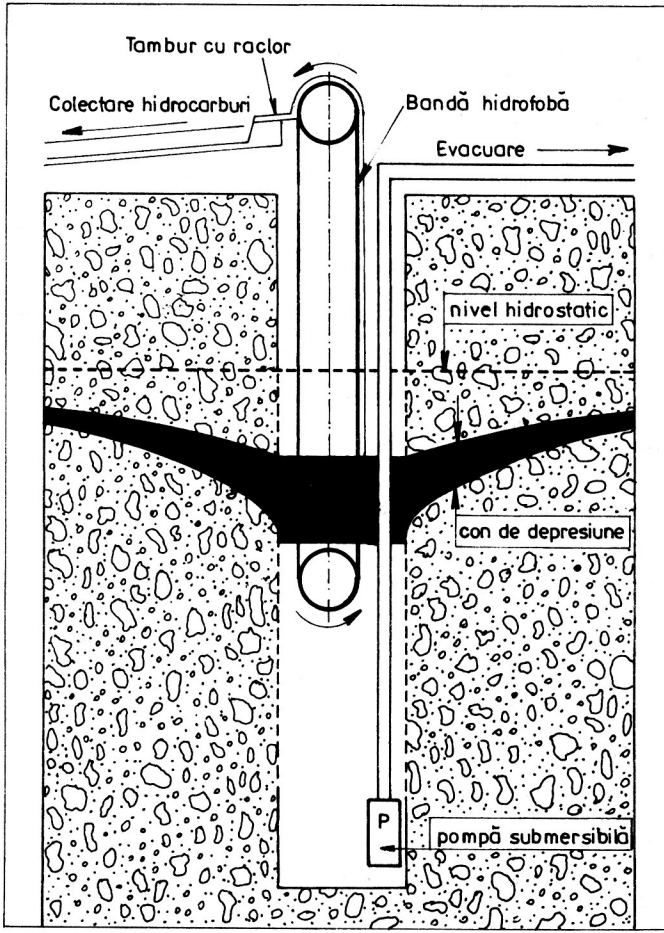


Fig. 5.3.6 Sistem de recuperare a hidrocarburilor din acvifer cu bandă hidrofobă

5.3.3. Spălarea

Spălarea solurilor este o metodă fizică sau fizico-chimică, utilizată pentru eliminarea fazei reziduale de poluant imobilizat în matricea solului.

Principul spălării constă în separarea poluanților din sol și transferul acestora în fază lichidă sau gazoasă, sub acțiunea apei și a energiei mecanice. Această metodă este uneori completată cu alte metode de depoluare: stripping, flotație sau biodegradare.

Aplicarea spălării se face de obicei pe sit și in situ. Gama poluanților care pot fi extrași din sol prin spălare este destul de extinsă: poluanți organici, poluanți anorganici solubili, metale grele etc.

a). Spălarea solului excavat se poate aplica atât pe sit, cât și în afara sitului. Solul contaminat este excavat cu mijloace mecanizate, fiind în continuare transportat la o instalație de spălare dotată cu echipamente specifice, unde se obține un produs spălat și un concentrat de poluanți.

Pentru a înțelege mecanismul spălării pornim de la observația că în solul contaminat, poluantul se află fixat în porii intergranulari, precum și la suprafața granulelor. Este cunoscut faptul că suprafața specifică a granulelor se află într-un raport de inversă proporționalitate cu dimensiunea sau diametrul echivalent al acestora. Rezultă astfel, că cea mai importantă cantitate din poluant este cantonată în fracțiile granulometrice fine ale solului. De multe ori, fracțiile granulometrice grosiere ale solului poluat nu prezintă decât urme de poluanți, sau se încadrează sub limitele de concentrație admise [37, 48].

Bazându-se pe aceste considerații, procesele de spălare, aplicate în depoluarea solurilor, sunt concepute dintr-o succesiune logică de operații care au ca rol dezaglomerarea bulgărilor de sol, separarea fracțiilor granulometrice grosiere de cele fine prin clasări volumetrice și hidraulice, desprinderea prin atriție a poluanților atașați de suprafața granulelor, precum și desecarea produselor spălate și a concentratului de poluanți. Toate aceste operații se execută în mediu umed, uneori în prezența unor reactivi de spălare.

Aplicabilitatea cea mai extinsă a spălării solurilor poluate a fost înregistrată în Germania și în Olanda.

Instalația de spălare Eimco-Wemco [33] al cărei flux tehnologic este redat schematic în figura 5.3.7, include, în afară de operații specifice de spălare (clasare volumetrică și hidraulică, atriție, desecare), și operația de flotație, care este prezentată separat la punctul 5.3.4.

Solul contaminat cu hidrocarburi este mai întâi excavat și sfărâmat, fiind apoi adus în alimentarea instalației de spălare unde, în principiu, se separă fracțiile fine purtătoare de substanțe poluante, de fracțiile grosiere care eliberate de poluanți, devin curate. Mai întâi, se face o ciuruire la 6 mm, sub jet de apă. Produsul grosier din refuzul ciurului este în acest fel decontaminat iar tulbureala din trecerea ciurului este supusă unei deșlamări primare, într-un clasor mecanic cu spirală. În revărsarea clasorului se obține un șlam (-0.1 mm) cu o concentrație ridicată în poluanți, iar în refuz, un produs mai grosier, parțial decontaminat, în care poluanții sunt dispuși pelicular la suprafața granulelor. Desprinderea acestor poluanți de granulele de sol se face prin atriția pulpei la o densitate ridicată, operație ce presupune frecarea intensă a granulelor unele de altele, într-o mișcare turbionară creată de niște agitatoare speciale.

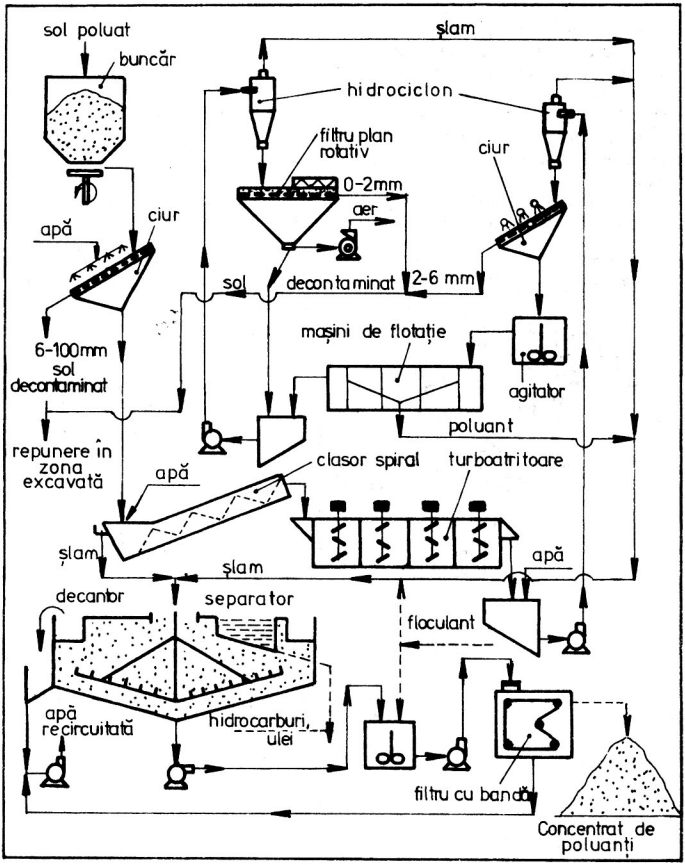


Fig. 5.3.7 Schema instalației Eimco-Wemco de spălare a solurilor contaminate

Odată desprinși de granule, poluanții sunt separați din tulbureală prin hidrociclonare. In suprascurgerea hidrociclonului se obține un șlam bogat în poluanți, iar în îngroșat rezultă un produs cu o granulație mai mare, care este sitat la 2 mm sub jet de apă.

Fracţia granulometrică +2 mm este astfel decontaminată iar fracţia 0.1÷2 mm este condiţionată cu reactivi şi supusă flotaţiei inverse. In spuma maşinilor de flotaţie se concentrează poluanţii iar în produsul de cameră, solul decontaminat. In vederea desecării, solul decontaminat este îngroşat prin hidrociclonare iar apoi filtrat cu ajutorul unui filtru plan rotativ. Tulbureala bogată în poluanţi este colectată de la toate operaţiile într-un îngroşător radial, echipat cu un separator de hidrocarburi. Apa din preaplinul îngroşătorului este recircuitată în flux iar produsul din îngroşat este filtrat cu ajutorul unui filtru cu bandă. Se obţine astfel concentratul final de poluanţi care poate fi depozitat în siguranţă, inertat, biodegradat, incinerat etc.

Instalaţia de spălare Lurgi-Deconterra de spălare a solurilor [18] se bazează pe schema tehnologică standard prezentată în figura 5.3.8.

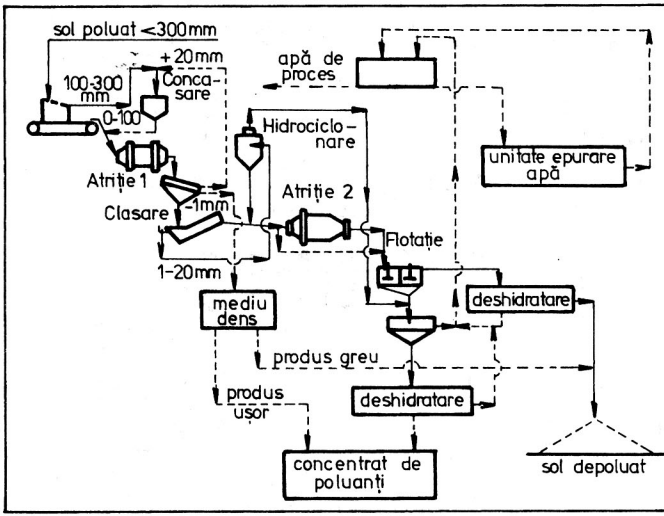


Fig. 5.3.8 Schema instalaţiei Lurgi - Deconterra de spălare a solurilor contaminate

Solul contaminat este supus operaţiilor specifice de clasare volumetrică, sfărâmare, atriţie, clasare hidraulică şi desecare, la care se adaugă operaţiile de flotaţie şi separare în mediu dens. Şi de această dată, se urmăreşte separarea selectivă din amestecul poligranular a granulelor fine, în care se concentrează de obicei poluanţii. O atenţie deosebită în această metodă se acordă operaţiilor de atriţie care în fluxul prezentat se desfăşoară în tamburi rotativi. Importanţa acordată atriţiei se justifică atât prin efecte tehnologice pozitive, concretizate printr-o bună dezaglomerare a granulelor şi o desprindere eficientă a poluanţilor dispuşi pelicular, cât şi prin efecte

economice remarcabile, legate de consumuri reduse de energie. O astfel de metodă a fost experimentată cu succes în Germania, pentru decontaminarea unui sol impurificat cu reziduuri de cocserie (substanțe aromatice policiclice, cianide și unele metale grele).

Werther și Wilichowski de la Universitatea Tehnică Hamburg - Harburg [10] au făcut încercări de depoluare prin spălare, asupra unui sol nisipos - argilos, contaminat cu hidrocarburi tip Diesel.

Concluzia desprinsă la terminarea experimentărilor a fost că 82 % din produsul poluant poate fi extras din sol prin spălare, îndepărtând fracția granulometrică inferioară dimensiunii de 0.1 mm. Se menționează că această fracție reprezintă circa 8 % din întreaga cantitate de sol supusă depoluării prin spălare.

În afară de spălarea clasică, în practica depoluării solurilor se aplică și **procedeul Oecotec** care se bazează pe spălarea sub presiune înaltă [37]. În acest caz dezaglomerarea solului și desprinderea poluanților de granulele contaminate se face într-o cameră de presiune de formă tubulară. Injectoarele de apă cu presiune sunt instalate pe circumferința camerei tubulare și sunt direcționate pentru a forma o rețea de jeturi conice-concentrice. Solul poluat traversează aceste jeturi, fiind supus impactului energic creat de o presiune de 350 bari. În aceste condiții se asigură dezaglomerarea solului și îndepărtarea eficientă a poluanților fixați la suprafața granulelor.

În aval de această operație, fluxul tehnologic este dotat cu o unitate de captare și tratare a gazelor generate de eventuala volatilizare a unor compuși poluanți. În continuare, se desfășoară operațiile obișnuite ale unei spălări clasice: separarea fracțiilor granulometrice fine, purtătoare de poluanți și desecarea produselor solide rezultate în cursul procesului de depoluare. Uneori acest proces tehnologic este completat și cu alte operații: flotație, tratarea specială a apelor uzate, etc.

Un exemplu de aplicare practică a procedeului Oecotec este depoluarea solului aferent unui sit industrial din Düsseldorf, unde se fabricau tuburi din oțel. În urma spălării sub presiune a 72121 tone de sol contaminat s-au obținut 65556 t de sol grosier depoluat (91 %), 5915 t de aleurit filtrat (8 %) și 650 t de nămol (1 %), ultimele două produse reprezentând concentratele de poluanți. În general, se pretează la spălare solurile caracterizate printr-o compoziție granulometrică relativ grosieră, cu un conținut redus de argilă.

Costul depoluării unui sol excavat, aplicând metoda spălării, variază între limitele 200 ÷ 1000 FF/t.

Similitudinea evidentă, existentă între spălarea solurilor și spălarea substanțelor minerale utile, constituie un avantaj important în aplicarea acestei metode de depoluare. Se profită în acest fel de experiența tehnică și de echipamentele performante utilizate în mod curent pentru prepararea mineralelor utile, în industria minieră. Faptul că în urma spălării se obține un concentrat de poluanți, care ulterior trebuie distrus sau neutralizat prin alte metode de depoluare, reprezintă inconvenientul principal al acestei metode.

b). Spălarea solului "in situ" permite extracția poluanților din sol fără excavarea acestuia. Această metodă se aplică numai în cazul solurilor permeabile. Ea se bazează pe un sistem de infiltrație în sol a apei de spălare, care are ca efect antrenarea mecanică și solubilizarea poluanților, sistem urmat de colectarea în aval și pomparea la suprafață a apei purtătoare de poluanți. La suprafață, apa pompată

este supusă unui proces de decontaminare, după care poate fi din nou reintrodusă în sol. Infiltrația controlată a apei în sol se poate face prin mai multe metode:

- săparea unor tranşee, în amonte de zona poluată, tranşee în care se introduce apă curată;
- realizarea unor puțuri verticale de injecție;
- execuția unor drenuri orizontale;
- stropirea suprafeței solului contaminat prin aspersiune.

Pentru recuperarea apei contaminate din sol, se utilizează atât puțuri verticale cât şi drenuri orizontale. In general, sunt preferate puțurile verticale care se execută cu mai multă uşurință şi generează o perturbare mai redusă a zonei poluate.

Fig. 5.3.9 redă schema de principiu a **spălării solului in situ, prin aspersiune.**

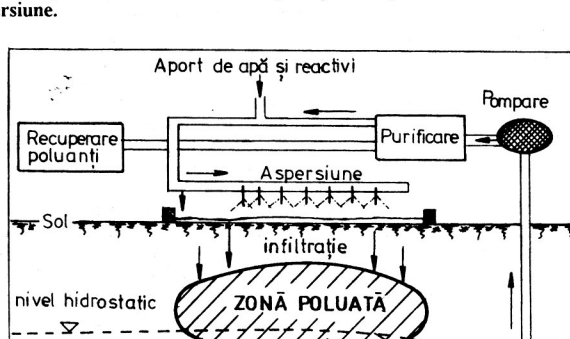


Fig. 5.3.9 Spălarea solului in situ, prin aspersiune

Solul de la suprafața zonei poluate este stropit prin aspersiune cu apă curată sau cu o soluție diluată conținând reactivi de spălare (agenți dispersanți, tensioactivi etc.). Apa se infiltrează în sol şi mobilizează poluanții spre pânza freatică. Cu ajutorul unui puț de pompare, amplasat în aval de zona contaminată, apa încărcată cu poluanți este recuperată şi pompată la suprafață, unde este purificată şi utilizată la o nouă aspersiune. Pentru obținerea unui randament eficient de depoluare, acest ciclu trebuie să se deruleze luni sau chiar ani de zile.

Dificultatea stăpânirii acestei tehnici de depoluare constă în necesitatea urmăririi riguroase în timp a modificărilor aduse zonei contaminate, în scopul prevenirii unei migrări a poluanților în afara zonei de recuperare.

Cunoaşterea detaliată a condițiilor hidrogeologice şi a dinamicii sistemului hidraulic subteran este indispensabilă pentru asigurarea succesului în aplicarea metodei.

Avantajele spălării solului in situ, prin aspersiune se regăsesc în: facilitatea punerii în operă, costul redus al lucrărilor şi randamentul ridicat de depoluare în cazul solurilor permeabile. Limitarea aplicabilităţii metodei la solurile permeabile, nisipoase reprezintă un inconvenient important al acestei metode, inconvenient care, din păcate, nu este singular.

Procesul de spălare conduce adesea, la diminuarea permeabilităţii solului, prin colmatare. Utilizarea în proces a unor soluţii de reactivi chimici poate afecta de asemenea, calităţile solului, motiv pentru care se recomandă execuţia spălării fără reactivi, chiar dacă se lungeşte durata depoluării.

O variantă mai radicală a spălării in situ, se bazează pe **injecţia apei calde şi a aburului în sol** [25], în scopul unei mobilizări mai rapide şi mai eficiente a poluanţilor spre locul de captare (fig.5.3.10).

Apa caldă injectată în amonte, printr-un puţ, formează un con de acumulare deasupra nivelului hidrostatic normal, fapt ce permite atât spălarea solului în zona de pulsaţie, cât şi a stratului superficial al acviferului. In aval, un puţ de pompare a apei determină formarea unui con de depresiune care atrage şi captează poluanţii. Astfel, se asigură între cele două puţuri un front de apă caldă, care se deplasează din amonte spre aval şi care antrenează prin spălare, poluanţii fixaţi în matricea solului (fig.5.3.10.A). Procedeul de spălare cu ajutorul aburului presupune injecţia aburului fierbinte, sub presiune, în puţul din amonte, provocând astfel încălzirea apei şi formarea unui front de deplasare a apei calde şi a poluanţilor spre puţul de pompare (fig. 5.3.10.B).

Cele două procedee - cu apă caldă şi cu abur - pot fi aplicate în acelaşi timp, realizându-se prin acestea o accelerare a spălării, datorită cumulării ambelor efecte. Utilizarea aburului este recomandabilă în cazul unor poluanţi cu solubilitate redusă, mai grei decât apa, care au tendinţa să migreze gravitaţional până la substratul acviferului. .

Pentru a evita pierderea de sub control a migrării laterale a poluanţilor în cursul procesului de spălare, se impune aplicarea următoarelor măsuri de precauţie:

- instalarea în jurul zonei contaminate a unei reţele de piezometre, amplasate la distanţă mică unul de altul, astfel încât să fie posibil un control riguros al migrării poluanţilor;
- amplasarea puţurilor de recuperare a apei contaminate la o distanţă relativ redusă faţă de puţurile de injecţie.

Chiar dacă procedeele descrise mai sus sunt destul de greu de controlat, ele asigură o eficienţă de depoluare mult mai ridicată decât spălarea simplă sau decât pomparea, la o durată a procesului de depoluare mult diminuată.

Din gama largă a procedeelor de spălare in situ, nu poate fi trecut cu vederea **procedeul Holzmann** care se bazează pe spălarea solului la presiune înaltă (fig. 5.3.11).

Experimentat în Germania pentru depoluarea unui sit contaminat cu gudroane şi cianide [37], procedeul Holzmann constă în injecţia subterană a apei, la o presiune de 500 bari şi un debit de 300 l/min., într-un tub de oţel cu un diametru de 1.5 m, care pătrunde vertical în sol, depăşind cu 0.5 m adâncimea zonei contaminate. Introducerea tubului în sol se face cu ajutorul unui vibrator. Întreaga zonă poluată este împânzită cu o reţea de tuburi montate succesiv, unul lângă altul. Circa 12 % din sol este tratat de două ori.

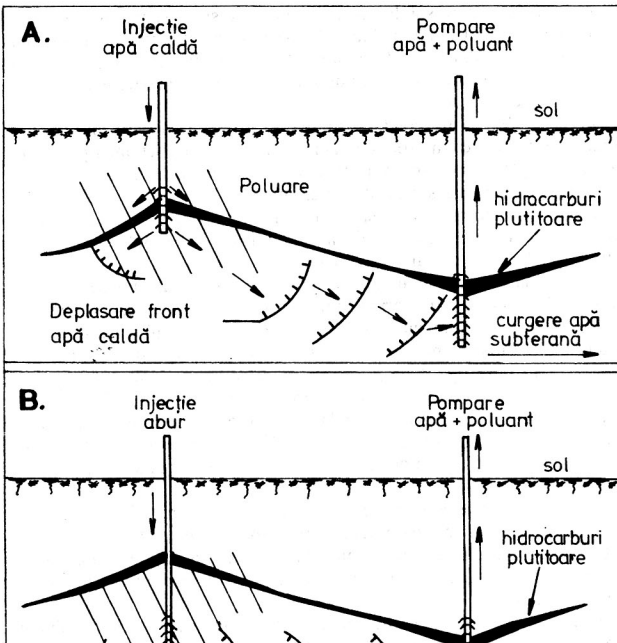


Fig. 5.3.10 Spălarea solului in situ, cu apă caldă (A) şi abur (B)

Spălarea solului se realizează ca efect al energiei cinetice create de injecția de apă cu presiune înaltă. Această energie este suficientă pentru dislocarea solului, dezaglomerarea granulelor şi desprinderea poluanților fixați în matricea solului şi la suprafața granulelor.

Particulele de sol dizlocat împreună cu poluanții sunt energic agitate formând un amestec care este pompat la suprafață, unde se face separarea propriu-zisă a solului de poluanți.

După decontaminarea pe sit, solul curat este reintrodus în tuburile goale iar apa eliberată de impurități poate fi refolosită la operația de pompare cu presiune înaltă.

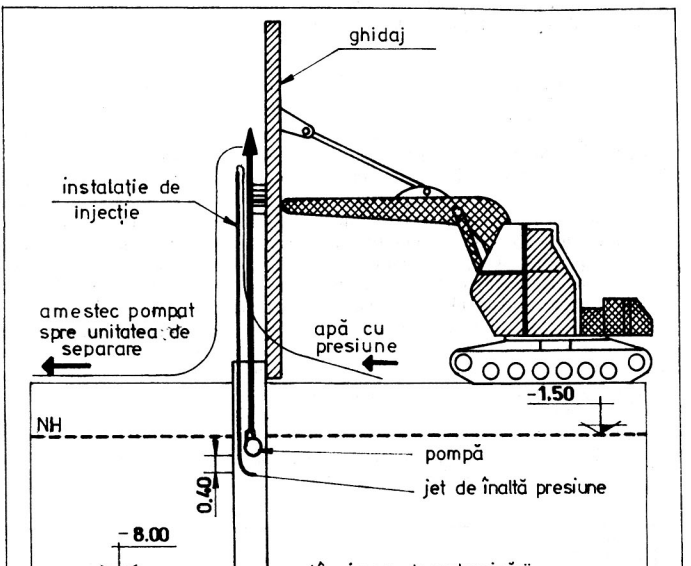


Fig. 5.3.11 Spălarea solului in situ la presiune înaltă (procedeul Holzmann)

Nivelul apei în tuburile de presiune se menține, printr-o reglare automată, la aceeași cotă cu nivelul hidrostatic, evitându-se astfel o eventuală migrare a apei contaminate în zonele deja depoluate.

Pe suportul acestui procedeu au fost dezvoltate alte procedee diferențiate în general prin detalii de aplicare. Astfel, unul dintre aceste procedee constă în ridicarea graduală a presiunii apei de la baza tubului spre suprafață și evacuarea din tub a unei suspensii care conține doar granulele fine de sol și poluanții. Un alt procedeu prevede injectarea în tub, odată cu apa, a unor bacterii și substanțe nutritive în scopul realizării unei decontaminări prin biodegradare in situ.

Datorită preciziei sale ridicate, procedeul de spălare a solului la presiune înaltă este avantajos în cazul unor decontaminări punctiforme. El poate fi de asemenea aplicat la decontaminarea unor zone poluate, situate sub construcții, caz în care forajele se execută oblic. Raza redusă de acțiune curativă a unei operații,

precum şi necesitatea unei decontaminări suplimentare la suprafaţa solului, reprezintă dezavantajele principale ale acestui procedeu.

5.3.4. Flotaţia

Consacrată în special concentrării substanţelor minerale utile, flotaţia a dobândit, în ultimii ani, noi valenţe aplicative în protecţia mediului ambiant.

Ca procedeu de depoluare, flotaţia este utilizată pentru tratarea solurilor şi apelor contaminate, locul de aplicare putând fi pe sit sau în afara sitului. Gama poluanţilor extractibili prin flotaţie este foarte extinsă şi cuprinde în particular hidrocarburile, compuşii organoclorurați, compuşii cianhidrici şi metale grele. Extracţia prin flotaţie a poluanţilor din solurile contaminate se bazează pe diferenţa dintre proprietăţile superficiale (în special tensiunile interfaciale) ale mineralelor din sol, pe de o parte, şi ale substanţelor poluante, pe de altă parte.

Procesul de flotaţie se realizează în maşini de flotaţie, care, în pofida unei palete constructive diversificate, asigură următoarele funcţii principale: aerarea cât mai completă a tulburelii, în care se găseşte solul poluat; dispersia omogenă a solului în tulbureală; alimentarea continuă şi uniformă; evacuarea în condiţii bune a produselor obţinute (spuma şi produsul de cameră) şi asigurarea unei zone liniştite în partea superioară a incintei de flotaţie.

In figura 5.3.12 este prezentat exemplul clasic al unei maşini de flotaţie cu agitare mecanică creată de o turbină.

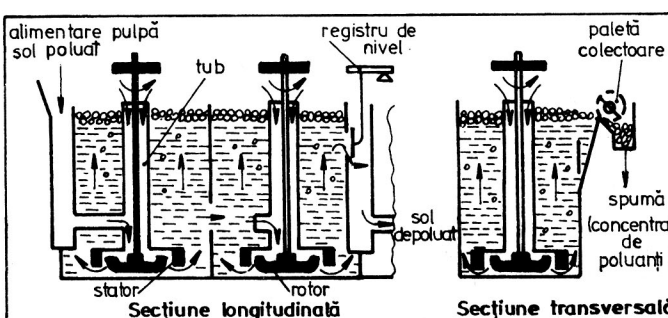


Fig. 5.3.12 Schema de principiu a unei maşini de flotaţie cu agitare mecanică

Aceste maşini se compun din mai multe celule identice, fiecare fiind prevăzută cu un ax rotativ pe care se află fixat un agitator mecanic. Celulele sunt aşezate la acelaşi nivel şi comunică între ele, astfel încât tulbureala poate trece din una în alta pe principiul vaselor comunicante. Există multe tipuri constructive de maşini cu agitare mecanică, dar în principiu ele pot fi cu rotor - stator şi cu tub de

aspirație (turbină) sau cu rotor în formă de colivie. Rotorul, înconjurat de stator, este astfel constituit încât aspiră tulbureala și aerul, refulându-se printre barele statorului și provocând astfel o puternică agitare și aerare a tulburelii. Spumă, în care se concentrează poluanții, este evacuată continuu cu o paletă rotativă, iar solul depoluat este colectat separat printr-un buzunar lateral practicat în peretele ultimei celule de flotație.

Inainte de a fi supus flotației solul poluat este pregătit corespunzător prin operațiile de mărunțire, dezaglomerare, atriție, deșlamare etc. Tulbureala destinată flotației, caracterizată printr-un raport lichid / solid cuprins între 2/1 și 5/1 este mai întâi condiționată cu reactivi de flotație, în niște vase cu agitare. Prin adăugarea reactivilor numiți **spumanți** se asigură persistența bulelor de aer create de mașină, iar prin adăugarea reactivilor numiți **colectori** se creează artificial sau se intensifică hidrofobia poluanților și a mineralelor purtătoare de poluanți. Reactivii numiți **modificatori** influențează flotabilitatea substanțelor poluante, asigurând condițiile procesului de flotație selectivă.

Iată pe scurt, ce se petrece, din punct de vedere fizic, în celula de flotație: în suspensia formată din granule de sol poluat, apă și reactivi, se introduce o cantitate mare de aer sub formă de bule mici, dispersate cât mai omogen. Deplasându-se ascendent în suspensie, bulele de aer întâlnesc inerent granulele de sol și substanțe poluante cu care se ciocnesc în mod repetat. Dacă suprafețele acestor granule și substanțele sunt hidrofobe, ele aderă la bulele cu care se întâlnesc, formând agregate bule-granule sau agregate bule-substanțe poluante. Prezența fazei gazoase în agregate conferă acestora o densitate mult mai mică decât a lichidului, propulsându-le la suprafață, unde formează o spumă încărcată și consistentă, ce se evacuează în mod continuu. Situația descrisă corespunde, în genere, granulelor poluate și poluanților. Dacă bulele întâlnesc granule hidrofile, situație specifică granulelor de sol nepoluat, adeziunea bulă-granulă nu se mai produce, urmând ca aceste granule să fie evacuate lateral din mașina de flotație sub forma unei pulpe de sol nepoluat.

După cum reiese din această succintă explicație, capacitatea unei substanțe de a flota este dependentă exclusiv de udabilitatea acesteia. In limbajul curent de specialitate, capacitatea unei substanțe de a flota se numește *flotabilitate*. Se pretează, așadar la depoluarea prin flotație, solurile contaminate cu substanțe hidrofobe sau cu substanțe capabile să devină hidrofobe printr-o tratare adecvată cu reactivi de flotație. Procesele de depoluare a solurilor prin flotație se articulează întotdeauna în mod compatibil cu procesele de spălare prezentate la punctul 5.3.3. Dealtfel, în schemele de principiu ale instalațiilor de depoluare prin spălare (fig. 5.3.7 și 5.3.8), flotația ocupă un rol important, fiind destinată extracției finale a poluanților din solul contaminat.

In afara exemplelor de depoluare prin flotație, amintite la punctul 5.3.3, merită evidențiate și rezultatele pozitive obținute prin spălarea și flotația a 25000 tone de sol poluat cu 9 tone de pesticide sub formă de esteri ai acidului fosforic, precum și cu 130 kg de mercur. Este vorba de situl Sandoz din Schweizerhalle (Germania), care a fost poluat, în timpul stingerii unui incendiu, pe o suprafață de cca. 10000 m^2 [37]. Deși poluanții au migrat în sol până la o adâncime de cca. 15 m, 87 % din mercur și 67 % din produsele agrochimice au fost localizate la mai puțin de 2 m adâncime. Firma Mosmans Mineraltechnik, care s-a ocupat de operațiile de decontaminare, a procedat la excavarea solului poluat și la tratarea lui

într-o instalație bazată pe spălare și flotație. Unitatea de flotație utilizată, capabilă să trateze 15 tone de sol poluat pe oră, a fost importată din Olanda. Randamentul de recuperare a poluanților din solul supus procesului de decontaminare a atins valori cuprinse între 80 și 90 %. Lucrările de decontaminare s-au desfășurat între anii 1990 și 1992 iar costul total al acestora s-a ridicat la cca. 10.000.000 DM.

Utilizarea flotației ca procedeu de depoluare a apelor contaminate a dat rezultate bune la separarea substanțelor grase emulsionate, a materialelor fibroase și a metalelor grele. De asemenea, se cunosc exemple de depoluare prin flotație a apelor uzate menajere în condițiile asigurării unei coagulări adecvate.

Faptul că flotația este bine cunoscută și stăpânită în domeniul preparării substanțelor minerale utile, reprezintă un avantaj evident al acestui procedeu de decontaminare. În plus, flotația înregistrează o aplicabilitate extinsă pentru o gamă mare de poluanți, din care unii sunt dificil de extras din sol prin alte metode (ex. metalele grele). Pe de altă parte, costurile depoluării prin acest procedeu sunt destul de ridicate, fiind necesară excavarea solului și pregătirea lui riguroasă pentru procesul propriu-zis de flotație.

5.3.5. Extracția poluanților cu ajutorul curenților de aer

Procedeele de extracție a poluanților din sol și din apa subterană cu ajutorul curenților de aer sunt adecvate în cazul poluanților volatili. Aplicabilitatea acestor procedee depinde de echilibrele stabilite între următoarele proprietăți ale poluanților: solubilitatea în apă și în aer, adsorbția în sol și în aer și raportul dintre faza lichidă și faza gazoasă la diferite temperaturi și presiuni. Cu cât concentrațiile poluantului în faza gazoasă sunt mai ridicate, cu atât există mai multe șanse de succes în aplicarea procedeelor de extracție cu ajutorul curenților de aer. Creșterea concentrației poluantului în faza gazoasă este favorizată de:

- ridicarea temperaturii;
- creșterea presiunii vaporilor, la temperatura solului;
- diminuarea presiunii atmosferice;
- slaba solubilitate a poluantului în apă.

Tabelul 5.3.1 cuprinde lista principalilor compuși volatili cu potențial poluator, alături de proprietățile lor de bază, legate de aptitudinea depoluării cu ajutorul curenților de aer [22].

În afară de caracteristicile poluanților, un rol important în aplicabilitatea procedeelor de depoluare a solului cu ajutorul curenților de aer, este deținut de proprietățile solului. Din acest punct de vedere, identificăm următoarele condiții tehnice favorizante:

⇒ permeabilitatea ridicată a solului, $K > 10^{-7}$ m/s;
⇒ conținutul redus de particule fine în sol;
⇒ conținutul redus în humus;
⇒ situarea pânzei freatice în profunzime;
⇒ acoperirea impermeabilă a suprafeței solului;
⇒ omogenitatea solului;
⇒ umiditatea scăzută.

Tabelul 5.3.1 Caracteristicile principalilor compuşi volatili cu potenţial poluator [22]

Nr. crt.	Denumirea compuşilor	Masa moleculară [g/mol]	Punct de fierbere la 1 atm. [^{0}C]	Presiunea vaporilor la 20^{0}C [atm]	Concentraţie la echilibru în fază gazoasă [mg/l]
0	1	2	3	4	5
1	n - Pentan	72.2	36	0.57	1700
2	n - Hexan	86.2	69	0.16	560
3	Tricloretan	133.4	75	0.132	720
4	Benzen	78.1	80	0.10	320
5	Ciclohexan	84.2	81	0.10	340
6	Tricloretilenă	131.5	87	0.026	140
7	n - Heptan	100.2	98	0.046	190
8	Toluen	92.1	111	0.029	110
9	Tetracloretilenă	166	121	0.018	130
10	n - Octan	114.2	126	0.014	65
11	Clorbenzen	113	132	0.012	55
12	p - Xilen	106.2	138	0.0086	37
13	Etilbenzen	106.2	138	0.0092	40
14	m - Xilen	106.2	139	0.0080	35
15	0 - Xilen	106.2	144	0.0066	29
16	Stiren	104.1	145	0.0066	28
17	n - Nonan	128.3	151	0.0042	22
18	n - Propilbenzen	120.2	159	0.0033	16
19	1,2,4 Trimetilbenzen	120.2	169	0.0019	9.3
20	n - Decan	142.3	173	0.0013	7.6
21	n - Undecan	156.3	196	0.0006	3.8
22	n - Dodecan	170.3	216	0.00015	1.1
23	Naftalină	128.2	218	0.00014	0.73
24	Tetraetil de plumb	323	-	0.0002	2.6
25	Benzină	95	-	0.34	1300
26	Benzină veche	111	-	0.049	220

Principalele tehnici de depoluare a solului şi a apelor subterane, cu ajutorul curenţilor de aer, sunt: extracţia sub vid (venting in situ) şi injecţia de aer cu presiune, care la rândul ei este definită de variantele in situ (procedeele sparging, hidroşoc, geoşoc, UVB, etc.) şi în coloană (stripping).

a). Extracţia poluanţilor sub vid sau ventingul in situ se aplică în cazul poluanţilor volatili sau semivolatili, care au constanta Henry mai mare de 160 atm, iar presiunea vaporilor superioară valorii de 0.00066 atm. (1 mm coloană de mercur la 25^{0}C).In principiu, acest procedeu prevede punerea sub presiune a solului contaminat, utilizând ventilatoare (exhaustoare) sau pompe de vid, racordate la sonde sau puţuri de extracţie. Gradientul de presiune creat generează o circulaţie a gazelor în interiorul solului spre sonda sau puţul de extracţie. Poluanţii volatili prezenţi în zona nesaturată

sunt antrenaţi de curentul generat de extractor, fiind evacuaţi la suprafaţa solului, unde sunt neutralizaţi sau distruşi, utilizând echipamente speciale. În figura 5.3.13 este redată schema de principiu a procedeului de extracţie a poluanţilor sub vid, în cazul poluării solului şi pânzei freatice cu hidrocarburi volatile.

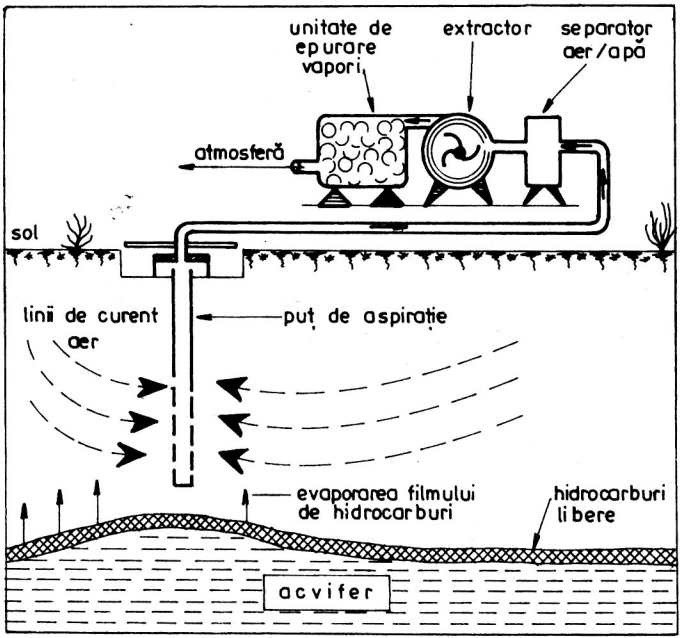


Fig. 5.3.13 Schema de principiu a extracţiei poluanţilor sub vid (venting in situ)

Instalaţia de extracţie sub vid este în general mobilă, fiind montată pe o platformă rulantă. Elementele componente ale instalaţiei sunt următoarele:

- tubulatura de admisie a gazelor poluante, provenite de la sondele sau puţurile de extracţie;
- separatorul aer/apă, echipat cu un filtru;
- extractorul, materializa printr-un ventilator, minitron, turbotron, sau pompă de vid;
- unitatea de tratare a gazelor evacuate, bazată pe oxidare catalitică / termică, adsorbţie pe cărbune activ, sau tratare cu ozon.

Astfel de instalaţii sunt fabricate şi comercializate de firma LAMSON [33]. Ele sunt adaptate pentru extracţia din sol a unei game foarte variate de poluanţi volatili având în vedere toate categoriile de sol (tab.5.3.2).

Tabelul 5.3.2 Caracteristicile principale ale instalaţiilor LAMSON

Specificaţie	Tipul solului tratat		
	Sol permeabil, tip nisip: $K \geq 10^{-3}$ m/s	Sol cu permeabilitate medie, tip aleurit: $K \geq 10^{-4} \div 10^{-6}$ m/s	Sol impermeabil, tip argilă: $K < 10^{-6}$ m/s
0	1	2	3
Tipul extractorului	ventilatoare	minitron, turbotron	pompe de vid
Depresiunea creată [mbar]	< 230	230 ÷ 500	500 ÷ 980
Debitul de gaze [m^3/h]	50 ÷ 2000	50 ÷ 2000	50 ÷ 650
Raza de influenţă a puţului de extracţie [m]	< 50	< 15	< 5
Tipul instalaţiilor de tratare a gazelor	• oxidare catalitică / termică (gama VAC); • adsorbţie pe cărbune activ (gama LAM CA); • tratare cu ozon (VAPORMATE).		

Succesul procesului de decontaminare prin venting impune respectarea unor condiţii de amplasare a puţurilor de extracţie, corelate cu măsuri adecvate de exploatare a instalaţiilor. Astfel, în vederea asigurării unei circulaţii optime a curenţilor de aer, tronsonul perforat al puţului trebuie să fie amplasat în centrul zonei contaminate. Procedând în acest fel, curenţii puternici de aer din jurul tronsonului perforat antrenează cea mai mare parte a poluanţilor volatili, determinând obţinerea unor randamente superioare de depoluare.

Configuraţia corpului de impregnare cu poluanţi, precum şi caracteristicile solului poluant, în special permeabilitatea acestuia, sunt elementele de bază de care trebuie să se ţină seama la săparea puţurilor şi la poziţionarea corectă a tronsoanelor perforate aferente acestora (fig. 5.3.14).

Practica depoluării prin venting a demonstrat că raza de acţiune a unui puţ de extracţie a gazelor contaminate depinde, în afară de parametrii extractorului şi de adâncimea puţului, de diametrul acestuia, de suprafaţa utilă a perforaţiilor şi de mărimea suprafeţei impermeabile din jurul puţului. Intre raza de acţiune a puţului de extracţie şi aceşti parametri există un raport de directă proporţionalitate.

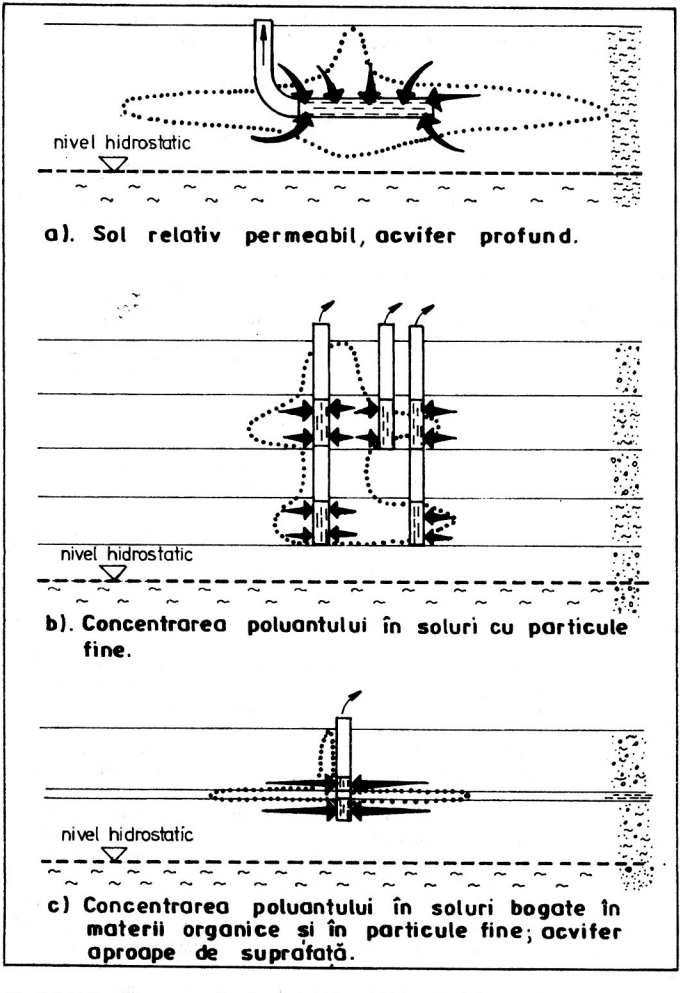


Fig. 5.3.14 Poziționarea puțurilor de extracție, funcție de configurația poluării și de tipul solului

Figura 5.3.15 ilustrează schematic dependența evidentă, existentă între raza de acțiune a puțului de extracție și mărimea suprafeței impermeabile din jurul acestuia. Exploatând în mod pozitiv această dependență, în practică se procedează la acoperirea suprafeței din jurul puțului de extracție, cu dale din beton sau cu o folie de material plastic.

In cazul unei extensii laterale importante a corpului de impregnație cu poluanți, sunt necesare mai multe puțuri de aspirație. Implantarea acestor puțuri în zona poluată se realizează în așa fel încât poluarea să fie inclusă integral în interiorul razelor de acțiune ale puțurilor. Se ajunge astfel ca zona centrală a poluării să fie supusă unei acțiuni de aspirație multiplă, exercitată de mai multe puțuri (fig. 5.3.16).

Suprapunerea razelor de influență a mai multor puțuri în sectorul central al poluării este benefică deoarece, de cele mai multe ori, această zonă prezintă cel mai mare grad de poluare și prin urmare, efortul necesar decontaminării trebuie să fie mai consistent.

Performanțele procesului de decontaminare prin venting și evoluția lor în timp sunt sugestiv redate în fig. 5.3.17. La început, cantitatea de gaz extrasă din sol este importantă, înregistrându-se o viteză sporită de decontaminare. Se ajunge astfel, într-un interval relativ scurt de timp, la valori scăzute ale concentrației gazului în sol. Dacă se întrerupe o perioadă de timp operația de extracție, se poate constata la reluare, o creștere semnificativă a concentrației de gaz în sol, corespunzătoare volatilizării poluanților aflați în faze mai puțin mobile (faza lichidă, faza dizolvată în apa din sol și faza adsorbită de particulele solului). Această partiție constantă a poluanților spre faza gazoasă, corespunde unui nou echilibru de care se ține seama în exploatarea procesului de decontaminare prin venting. Astfel, la reluarea operației de extracție sub vid, concentrația de gaz în sol este din nou ridicată. După extracție, se ajunge la o diminuare drastică a concentrației care nu presupune și încheierea procesului de decontaminare. In mod practic, procesul de decontaminare încetează numai după mai multe cicluri de staționare - funcționare, în urma cărora se obține o concentrație reziduală acceptabilă.

Din numeroasele cazuri de decontaminare a solurilor și a apelor subterane prin venting, consemnate de literatura de specialitate [2; 18; 25; 34], am ales pentru exemplificare siturile Verona Well (SUA) și Chavanay (Franța).

Situl Verona Well din Michigan (SUA), contaminat puternic cu solvenți cloruați și BTX, a fost supus unei decontaminări prin venting. La demararea procesului de decontaminare, concentrațiile fiecărui poluant în sol depășeau 1 g/kg de sol. Intre martie 1987 și octombrie 1990 instalațiile de venting au funcționat 400 zile și au extras aproape 100 tone de poluanți. După 125 de zile de decontaminare, concentrațiile de poluanți în sol au fost diminuate până la valori cuprinse între 1 și 12 mg/kg, funcție de natura poluantului. Continuând procesul de decontaminare, după 400 zile s-a constatat în sol concentrații de poluanți inferioare valorii de 0.1 mg/kg. Rezultatele obținute au răspuns în acest fel exigențelor calitative formulate de administrația locală.

In decembrie 1990 situl Chavanay din Franța [1] a fost poluat masiv în urma deraierii unui tren cu vagoane - cisternă, care conțineau benzină. O cantitate de 250 ÷ 300 m^3 de benzină s-a infiltrat în sol migrând spre pânza de apă freatică.

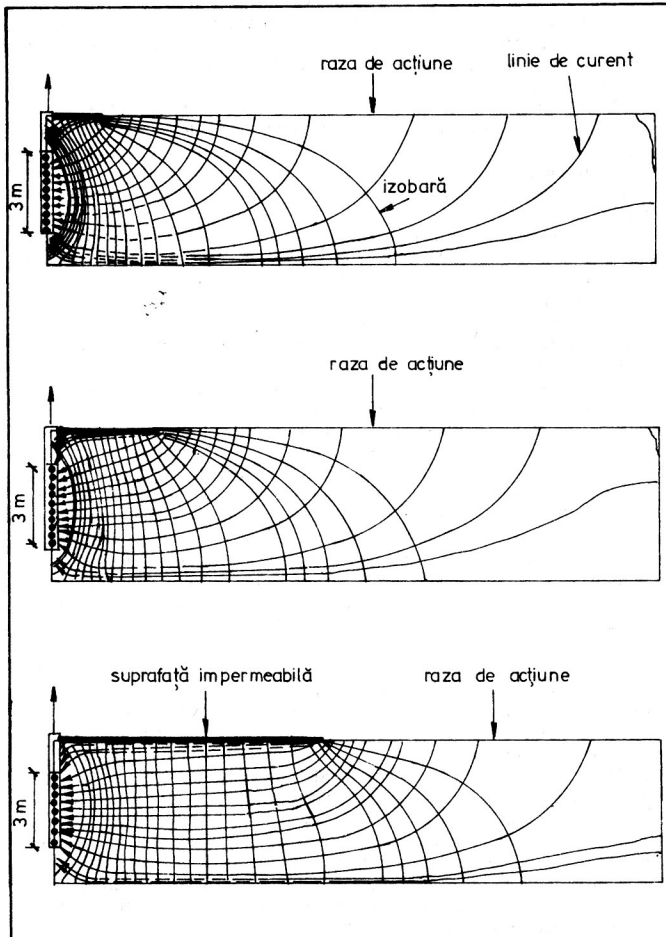


Fig. 5.3.15 Influența mărimii suprafeței impermeabile din jurul puțului asupra razei de acțiune a acestuia

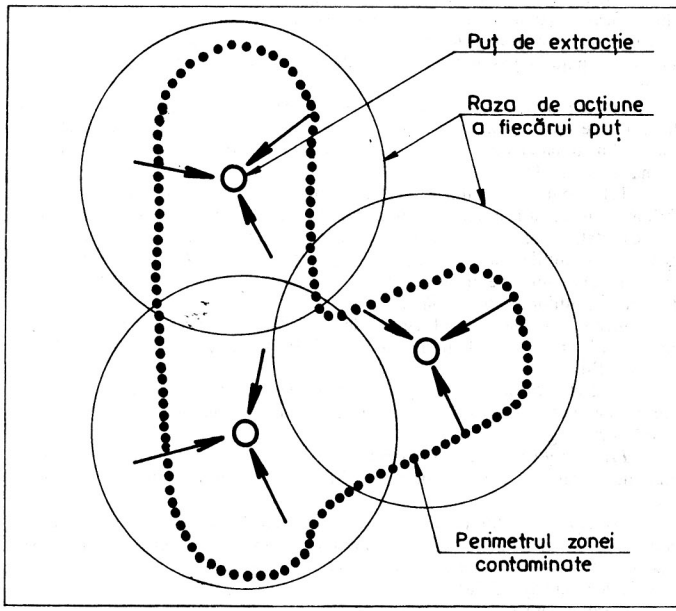


Fig. 5.3.16 Amplasarea puțurilor de extracție în plan orizontal

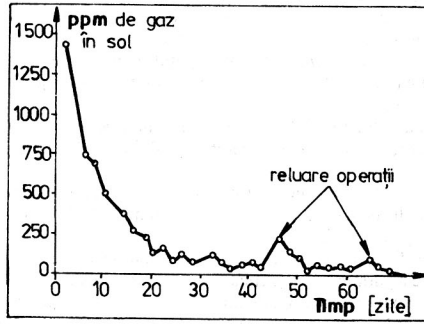


Fig. 5.3.17 Performanțele în timp ale decontaminării prin venting

Operaţiile de depoluare, conduse cu succes de către BRGM Orléans, au inclus blocajul hidraulic, pomparea selectivă a poluantului ajuns la acvifer şi extracţia sub vid a fazei gazoase din sol. Această ultimă operaţie s-a realizat cu ajutorul a 90 puţuri de aspiraţie, conectate la o reţea supusă unei depresiuni de 250 milibar.

Concentraţia de gaz poluant în sol a fost diminuată prin venting de la câteva mii de ppm/m^3 la mai puţin de 10 ppm/m^3. Atingerea acestui obiectiv a presupus funcţionarea timp de 14 luni a instalaţiilor de venting, mai precis, până în luna mai a anului 1993.

Tehnologiile de extracţie a poluanţilor sub vid se caracterizează printr-o fiabilitate ridicată şi prin rezultate remarcabile, atât din punct de vedere calitativ, cât şi cantitativ. Ele şi-au manifestat competitivitatea prin costuri de depoluare scăzute, în condiţiile realizării unor performanţe notabile. In plus, este cunoscut faptul că ventingul este uşor adaptabil în teren, fiind deseori utilizat pentru extracţia poluanţilor aflaţi sub clădiri.

Inconvenientele tehnologiilor de extracţie sub vid sunt legate de tehnicitatea lor ridicată şi de limitarea aplicării lor la extracţia poluanţilor volatili şi semivolatili.

b). Extracţia poluanţilor prin injecţia aerului cu presiune. Din această categorie fac parte procedeele in situ (sparging, hidroşoc, geoşoc, UVB, etc.) şi în coloană (stripping).

Procedeul sparging sau strippingul in situ, se utilizează pentru eliminarea poluanţilor volatili şi semivolatili prezenţi atât în zona nesaturată cât şi în zona saturată.

Principiul acestui procedeu constă în injecţia de aer sub presiune, în mediul subteran contaminat, fapt ce determină o vaporizare intensă a poluanţilor cu proprietăţi volatile. Vaporii toxici rezultaţi sunt în continuare aspiraţi de către o instalaţie venting (fig.5.3.18).

Aerul cu presiune se introduce printr-un foraj sau puţ de injecţie, prevăzut la partea inferioară cu un tronson perforat care este mai scurt decât tronsonul perforat corespunzător forajului sau puţului de aspiraţie. In mod firesc, volumul de aer injectat (V1) este mult mai mic decât volumul de gaz aspirat (V2).

Injecţia de aer în sol provoacă o creştere a gradienţilor de presiune şi a vitezei de curgere a gazelor. Distanţa dintre puţul de aspiraţie şi puţul de injecţie trebuie judicios aleasă, astfel încât poluanţii mobilizaţi prin injecţie să fie captaţi integral prin aspiraţie.

Instalarea acestor foraje la distanţă mare unul de altul poate să favorizeze migrarea poluanţilor, diminuând considerabil posibilităţile de recuperare a gazului poluant.

Pe de altă parte, dispunerea forajelor de injecţie şi aspiraţie la distanţe mici unul de celălalt, poate cauza o antrenare semnificativă a particulelor solide, fiind în acelaşi timp şi costisitoare.

De obicei, forajele de injecţie sunt executate în nucleul zonei poluate, în timp ce forajele de aspiraţie sunt practicate la periferia acesteia.

Dezvoltat mai întâi în Germania, la începutul anilor 1980, procedeul sparging înregistrează actualmente o nouă evoluţie în SUA şi în alte state, fiind utilizat mai ales pentru depoluarea acviferelor.

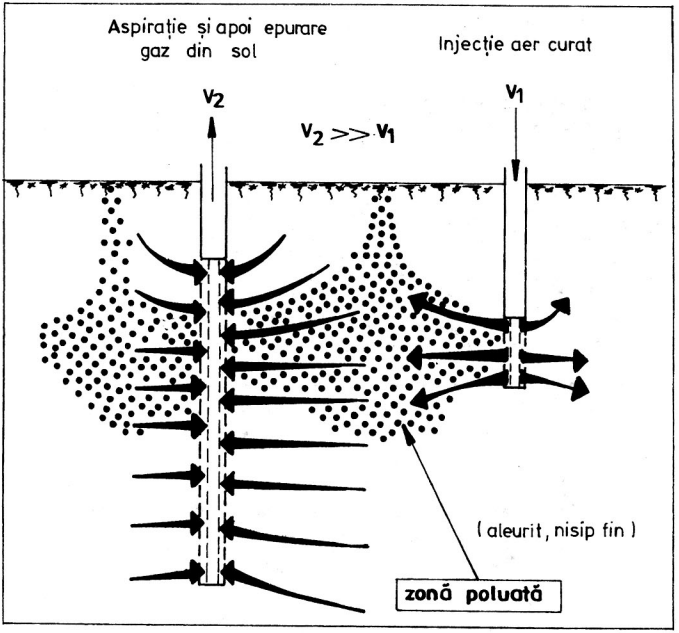


Fig. 5.3.18 Principiul depoluării solurilor prin injecție de aer (sparging)

Elementele de ansamblu ale procedeului sparging și schema de aplicare a depoluării solului și apei subterane prin acest procedeu sunt ilustrate în fig. 5.3.19.

Fluxul de aer curat, sub presiune, este asigurat de compresoare sau pompe pneumatice racordate la mai multe foraje sau puțuri de injecție. Pentru ca aerul să poată pătrunde în acvifer, este necesar ca presiunea acestuia să fie mai mare decât presiunea hidrostatică. Odată ajuns în zona saturată, aerul se dispersează în bule de diferite dimensiuni, care în drumul lor ascendent volatilizează, printr-o acțiune dinamică, compușii volatili prezenți în acvifer.

Totodată, curentul de gaze care circulă de la forajele de injecție la forajele de aspirație antrenează gazele poluante reținute de matricea zonei nesaturate. In final, gazele purtătoare de poluanți sunt vehiculate prin puțul de aspirație, la o instalație venting, care este prevăzută cu echipamente de epurare ce permit o bună protecție a aerului atmosferic.

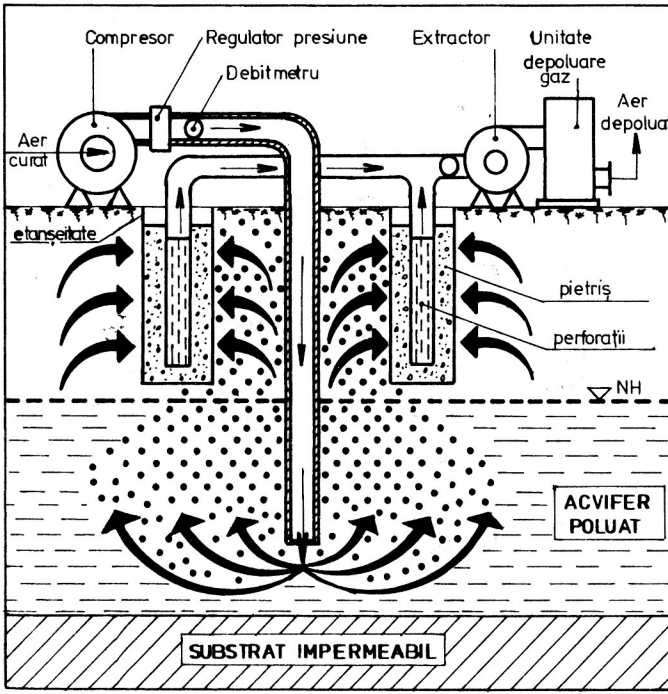


Fig. 5.3.19 Aplicarea procedeului sparging la depoluarea acviferelor

Fenomenul de volatilizare a poluanţilor aflaţi în sol şi acvifer nu este singular în desfăşurarea procesului de depoluare prin sparging. Aportul suplimentar de oxigen, datorat curenţilor de aer, favorizează o accelerare a biodegradării compuşilor organici dizolvaţi în apă sau adsorbiţi pe particulele solide. Datorită acestui fapt, au fost dezvoltate metodele de depoluare prin bioventing şi biosparging, metode care sunt descrise în subcapitolul 5.6.

Poluanţii care pot fi eliminaţi prin sparging sunt în general compuşii organici volatili şi semivolatili (benzen, toluen, xilen, benzină, solvenţi cloraţi, etc.). Pentru extinderea gamei de eliminare a poluanţilor prin sparging, uneori se înlocuieşte aerul curat cu un amestec aer-ozon sau aer-apă oxigenată.

Se pretează pentru depoluarea prin sparging solurile permeabile ($K > 10^{-7}$ m/s). Totuşi, dacă permeabilitatea verticală este foarte ridicată, ca de exemplu în

cazul unor formaţiuni cu pietriş, aerul injectat va avea tendinţa să se deplaseze predominant, în direcţie verticală, limitând astfel extinderea depoluării în plan orizontal. Pe de altă parte, dacă mediul subteran este puţin permeabil, ca de exemplu în cazul unor argile, aerul injectat întâmpină o rezistenţă ridicată, fapt ce îngustează mult raza de depoluare. Eterogenitatea permeabilităţii mediului subteran contaminat, reprezintă de cele mai multe ori un inconvenient pentru procedeul de depoluare prin sparing. Dacă, de exemplu, gazele contaminate, care se deplasează ascendent într-o formaţiune permeabilă, întâlnesc în drumul lor un strat impermeabil, se ajunge la situaţia nedorită a extinderii poluării în plan orizontal.

Inconvenientele legate de permeabilitatea mediului poluat pot fi parţial contracarate printr-o instalare adecvată a forajelor (puţurilor) de injecţie şi de aspiraţie.

Forajele şi puţurile de injecţie sunt în general instalate în poziţie verticală, fiind prevăzute cu perforaţii pe o scurtă porţiune din tronsonul terminal, care se află sub zona contaminată. Conform recomandărilor date de Nyer [34], diametrul forajului de injecţie trebuie să fie cât mai mic posibil, iar lungimea tronsonului cu perforaţii să se înscrie în intervalul 0.5÷2 m. Perforaţiile tronsoanelor de injecţie utilizate de Nyer în timpul experimentărilor de depoluare prin sparging, au avut diametre de 1.25 ÷1.8 cm.

Conul şi raza de influenţă a forajelor de injecţie pot fi determinate în mod riguros numai prin încercări in situ. Între puţurile de injecţie, distanţele sunt variabile, funcţie de permeabilitatea solului, adâncimea zonei poluate, tipul poluanţilor, etc. Sunt consemnate situaţii în care aceste distanţe deţin valori de 3÷6 m; 15÷22 m şi 45 m.

După Kinzelbach [22], raza de acţiune a sistemului de aspiraţie trebuie să fie cel puţin egală cu raza de acţiune a sistemului de injecţie, iar presiunea de injecţie trebuie să fie mai mare cu minim 0.1 bari decât presiunea coloanei de apă în punctul de injecţie. Presiuni mai ridicate sunt necesare în cazul solurilor puţin permeabile, formate din granule fine. Trebuie însă avut în vedere că presiunile puternice de injecţie pot crea fracturi în jurul forajelor sau puţurilor de injecţie.

Debitul de aer administrat într-un punct de injecţie variază între 7 m^3/h (pentru adâncimi mai mici de 3 m) şi 17 m^3/h pentru adâncimi până la 9 m. Debitele insuficiente de aer sub presiune riscă să nu producă antrenarea poluanţilor, iar debitele exagerate pot crea un regim turbulent necontrolabil, care poate favoriza migrarea imprevizibilă a poluanţilor.

Din gama extinsă de echipamente sparging utilizate în prezent, amintim din nou instalaţiile furnizate de firma LAMSON [33]. Pompele de aer destinate injecţiei de aer, poartă numele de minitron şi turbotron. Variantele constructive realizate au debite cuprinse între 200 şi 1500 m^3/h şi presiuni de lucru de 150÷400 mbar.

Pentru exemplificarea aplicării spargingului, menţionăm depoluarea sitului New Castle Country (SUA) contaminat cu solvenţi cloraţi, în urma unor scăpări accidentale de produse din nişte rezervoare subterane [3]. Poluarea a afectat atât solul şi subsolul, cât şi pânza freatică, aflată la o adâncime de 3.90 m. Sistemul de depoluare s-a materializat prin următoarele instalaţii:

⇒ o instalaţie sparging individuală, cu 7 puncte de injecţie;
⇒ o instalaţie sparging - venting, cu 7 staţii de injecţie - aspiraţie;
⇒ o staţie de venting individuală, cu un punct de aspiraţie;
⇒ mai multe instalaţii de control şi probare.

Debitul total de injecţie a aerului a fost de 380 m^3/h iar debitul total de aspiraţie s-a ridicat la 845 m^3/h.

In primele şase săptămâni de aplicare a procesului de depoluare, au fost recuperate 408 kg de solvenţi ajungându-se la o eliminare cvasitotală a fazei adsorbite din zona nesaturată. După 125 de zile s-a încheiat şi procesul de depoluare a acviferului, randamentul de depoluare obţinut fiind de 98 %.

Privit prin prisma avantajelor şi dezavantajelor, procedeul sparging se dovedeşte unul din cele mai avantajoase procedee de depoluare a solurilor şi a apelor subterane. Enumerăm în continuare doar principalele avantaje care decurg din aplicarea acestui procedeu:

- ⇒ permite depoluarea simultană a zonei saturate şi a zonei nesaturate, mobilizând deopotrivă poluanţii dizolvaţi şi poluanţii adsorbiţi;
- ⇒ accelerează biodegradarea naturală a poluanţilor printr-un aport continuu de oxigen;
- ⇒ presupune durate relativ scurte de depoluare şi randamente ridicate de eliminare a poluanţilor;
- ⇒ se pretează la decontaminarea zonelor situate la adâncimi considerabile;
- ⇒ este un procedeu simplu, nepericulos şi relativ ieftin.

In acelaşi timp, procedeul de depoluare prin sparging presupune şi anumite limite şi inconveniente. Aplicarea acestui procedeu este limitată la poluanţii volatili şi semivolatili precum şi la solurile omogene şi permeabile.

Cunoaşterea detaliată a caracteristicilor geologice şi hidrogeologice ale zonei contaminate este indispensabilă pentru asigurarea reuşitei. Se impune, de asemenea, exploatarea tehnologiei de depoluare de către specialişti cu experienţă în domeniu. Este recomandabil ca spargingul să fie asociat cu ventingul, precum şi cu alte procedee (hidroşoc, geoşoc, UVB), care sunt prezentate în continuare.

Procedeul hidroşoc (fig.5.3.20) se sprijină pe principiul mobilizării dinamice a substanţelor poluante volatile din mediul subteran, prin introducerea unei energii cinetice în zona saturată.

In mod curent, într-un foraj destinat acestui scop, sunt generate unde elastice, care se propagă în mediul poluat cu viteze diferite. Parţial, aceste unde elastice pot fi adsorbite de mediul în care pătrund. Propagarea undelor elastice determină o restructurare a mediului în care se propagă, caracterizată printr-o nouă organizare a granulelor ce constituie matricea acviferului. Efectul principal al acestei acţiuni este crearea unor noi căi de migrare a poluanţilor, favorizându-se eliminarea acestora din mediul contaminat. Sursa de energie cinetică, care generează undele elastice este un compresor. Acesta este racordat la un tub ce străbate zona nesaturată şi ajunge în acvifer, unde se descarcă pulsatoriu.

Poluanţii mobilizaţi din matricea acviferului pot fi aspiraţi de către un sistem de aspiraţie tip venting, aflat în conexiune cu sistemul hidroşoc. Frecvent, acest procedeu este asociat cu procedeele de depoluare hidraulică, precum şi cu procedeele sparging, cu care se aseamănă în multe privinţe.

Procedeul geoşoc se deosebeşte în principiu de procedeul hidroşoc doar prin faptul că undele elastice generate de compresor sunt introduse în zona nesaturată a mediului subteran. Energia cinetică eliberată de sistem, determină şi în acest caz, un nou angajament a granulelor din componenţa solului şi subsolului. Această ordine structurală în continuă transformare, precum şi mişcarea ritmică a

granulelor în zona nesaturată, determină o mobilizare accentuată a poluanţilor volatili, aflaţi în faze cu mobilitate redusă. Instalaţiile geoşoc se află în conexiune permanentă cu instalaţii venting, care asigură evacuarea la suprafaţă a poluanţilor eliberaţi sub acţiunea undelor elastice.

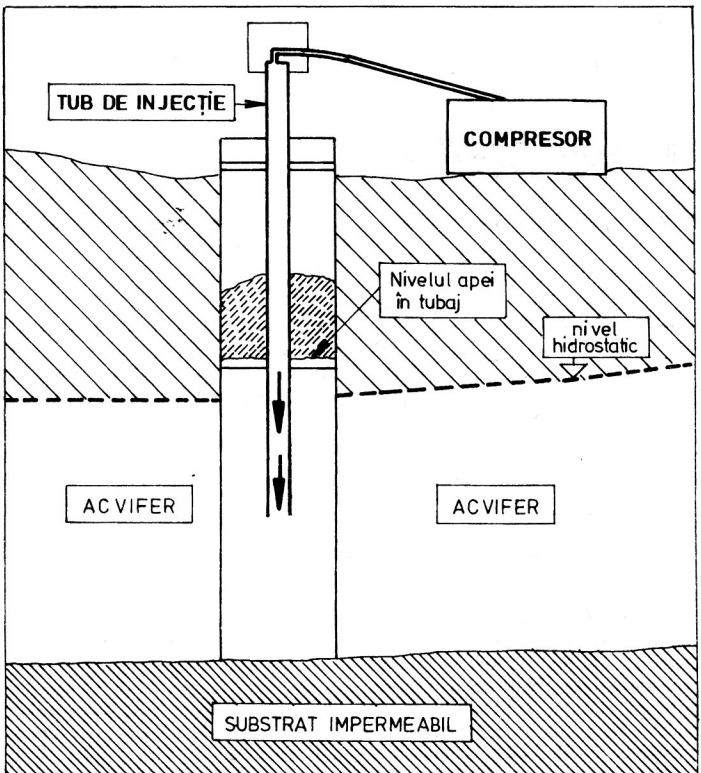


Fig. 5.3.20 Schema de principiu a procedeului hidroşoc

Procedeul UVB (Unterdruck - Verdampfer - Brunnen) a fost inventat în Germania de către B.Bernhardt, fiind la început destinat depoluării apelor subterane contaminate cu hidrocarburi clorate şi cu pesticide. Principiul acestei

metode, schematizat în figura 5.3.21, constă în depoluarea apei subterane in situ, într-un foraj sau puț de diametru mare, în care se realizează circulația continuă a apei și eliminarea acesteia de poluanții volatili printr-un sistem de sparging-venting. Originalitatea acestei metode constă în execuția simultană a acestui ansamblu de operații într-un singur foraj sau puț.

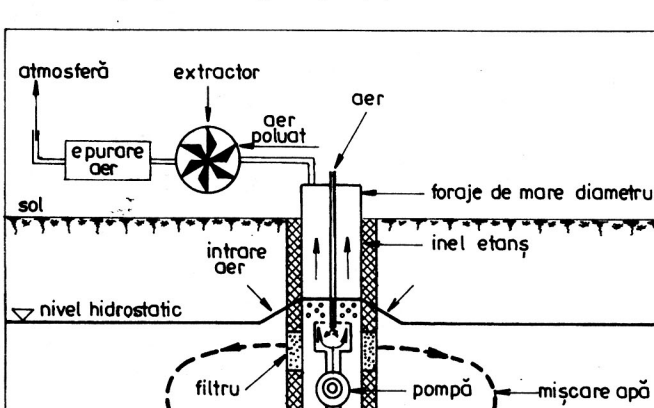


Fig. 5.3.21 Schema de principiu a procedeului UVB

Tubulatura forajului sau puțului este prevăzută cu perforații în două tronsoane distanțate, care intercalează pe verticală zona poluată a acviferului. De obicei, tronsoanele perforate sunt situate deasupra substratului impermeabil și sub acoperișul acviferului. Apa poluată este aspirată prin perforațiile inferioare ale tubulaturii, fiind apoi pompată la partea superioară a acviferului, într-o "cameră de stripping" unde întâlnește un curent de aer sub presiune, injectat de la suprafață cu ajutorul unui compresor. Impactul dinamic dintre apa poluată și aer, are drept consecință volatilizarea poluanților dizolvați în apă și deci depoluarea apei. Aerul încărcat cu poluanți este aspirat și tratat la suprafață, utilizând o instalație venting, iar apa eliberată de poluanți este refulată în acvifer prin tronsonul perforat superior. Pompa de apă se dovedește necesară numai în cazul permeabilității scăzute a mediului subteran ($K < 10^{-6}$ m/s).

Datorită curenților de convecție formați prin vehicularea controlată a apei și a aerului, se ajunge la o depoluare eficientă a apei subterane pe o rază de influență care este de 1.5÷2 ori mai mare decât grosimea acviferului. Dacă poluarea este

prezentă şi în acoperişul acviferului, în zona nesaturată, procedeul UVB poate fi adaptat pentru o decontaminare simultană atât a zonei saturate cât şi a zonei nesaturate. Modificările care se operează sunt legate mai ales de diminuarea lungimii inelului etanş, care reprezintă primul tronson al tubulaturii forajului (puţului).

Proiectarea unei tehnologii de depoluare prin procedeul UVB, trebuie să ţină seama de extinderea poluării, de caracteristicile mediului subteran, de elementele constructive ale forajului şi de caracteristicile tehnico-funcţionale ale echipamentelor utilizate (debitele şi presiunile pompelor, compresoarelor, ventilatoarelor, etc.). In regiunea Alpes Souabes din Germania, au fost depoluate prin procedeul UVB două situri contaminate abundent cu hidrocarburi halogenate volatile. Primul caz se referă la o unitate de degresare, iar al doilea la o uzină metalurgică [3]. In ambele cazuri lucrările de depoluare au decurs în condiţii bune iar rezultatele obţinute au fost cele scontate.

Procedeul stripping în coloană (fig. 5.3.22) este utilizat pentru depoluarea la suprafaţă a apelor subterane evacuate din acvifer.

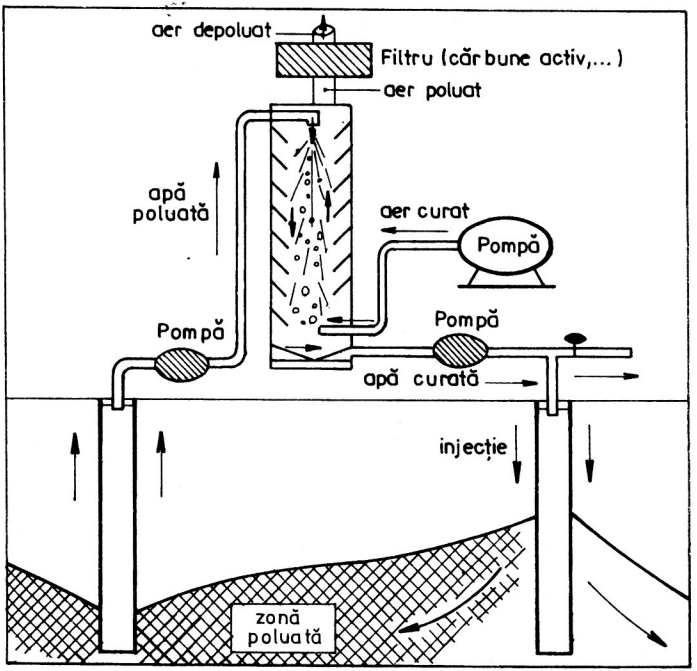


Fig. 5.3.22 Depoluarea apei subterane prin procedeul stripping în coloană

Poluanţii care pot fi eliminaţi din apă prin acest procedeu sunt în general compuşii organici volatili. Procedeul datează de la începutul anilor 1970, când era utilizat pentru îndepărtarea gazelor dizolvate în apă (CO_2, SH_2 şi NH_3). Principiul acestui procedeu constă în realizarea unui contact energic între apă şi aer. Amestecul apă-aer determină trecerea compuşilor volatili din fază lichidă în fază gazoasă. Elementul esenţial al întregului sistem de aeraţie este durata contactului aer-apă.

Dispozitivul de aerare a apei este format dintr-o coloană lungă de câţiva metri, umplută cu materiale inerte (bile, inele, lamele, etc.) care realizează o structură poroasă specifică, bazată pe un raport maxim între suprafaţă şi volum. Configuraţia internă a coloanei asigură transferul de masă în condiţii tehnico-economice optime. Principalele elemente constructive ale coloanei de aerare sunt schematizate în fig. 5.3.23.

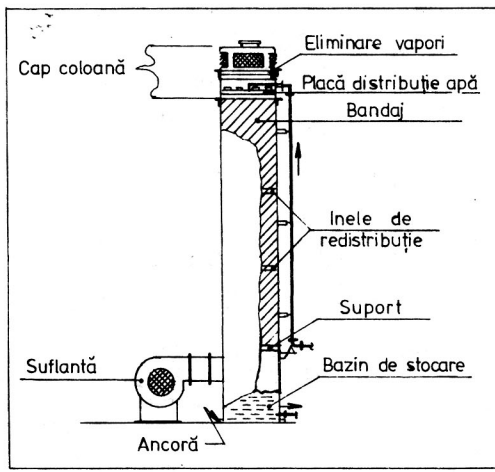


Fig. 5.3.23 Elementele constructive ale coloanei de stripping

Pompa de aer, sau suflanta reprezintă unul din elementele de bază ale coloanei. Orificiile de ieşire a aerului sunt astfel dimensionate încât să asigure o presiune minimală de aer. Sistemul de evacuare a vaporilor din coloană împiedică antrenarea în aer a unor mari cantităţi de apă. La rândul ei, apa poluată este introdusă în coloană pe toată secţiunea acesteia, cu ajutorul unui sistem de distribuţie adecvat. Intre baza coloanei şi placa de susţinere a materialului de umplutură se află spaţiul destinat introducerii aerului, precum şi bazinul de colectare a apei depoluate.

Circulația în contracurent a aerului în raport cu apa, de-a lungul coloanei de umplutură, determină transferul poluanților volatili din fază lichidă în fază gazoasă. Apa depoluată poate fi deversată în emisar sau poate fi folosită în diverse procese, funcție de noile sale caracteristici. Vaporii colectați la partea superioară a coloanei sunt în continuare supuși unor operații de tratare, în vederea blocării, neutralizării sau distrugerii poluanților. In acest scop, se aplică în mod curent adsorbția pe cărbune activ și oxidarea, operații care își dovedesc utilitatea în toate procedeele de depoluare bazate pe circulația aerului. Adsorbția de cărbune activ este folosită mai ales pentru solvenții clorați care sunt adsorbiți cu ușurință datorită slabei lor solubilități, precum și datorită dimensiunii reduse a moleculei lor.

Cărbunele uzat poate fi reciclat de 5-6 ori fără o pierdere pregnantă a capacității de adsorbție. In final, concentratul de poluanți fixați în cărbunele activ, se depozitează în siguranță prin metode de izolare – etanșare.

Oxidarea este de asemenea curent utilizată pentru distrugerea poluanților din vaporii rezultați în urma aplicării strippingului în coloană. Ea se dovedește viabilă chiar și în cazul unor poluanți mai dificili, cum ar fi sulfurile și cianurile. In mod curent sunt aplicate oxidarea cu ozon, care este agentul oxidant cel mai puternic, și oxidarea termică, care presupune incinerarea gazelor cu poluanți în prezența oxigenului.

c). Privire generală asupra metodelor de depoluare bazate pe circulația aerului

Metodele de depoluare a solurilor și a apelor subterane, bazate pe circulația aerului se diferențiază între ele prin câteva caracteristici importante, legate de durata depoluării, raza de acțiune, gradul de tehnicitate, consumul de energie, posibilități de control, zona de aplicare, etc. Funcție de aceste caracteristici, metodele in situ sunt prezentate comparativ în tabelul 5.3.3.

Tabelul 5.3.3 Comparație între metodele bazate pe circulația aerului [22]

Metode / Caracteristici*	Venting	Sparging	UVB	Hidroșoc	Geoșoc
Depoluare rapidă	++	+	+	0	0
Rază mare de acțiune	++	+	0	+	+
Tehnică cu extindere ridicată	+++	++	++	0	0
Ofertă importantă pe piață	++	+	+	0	0
Posibilități bune de control a migrării poluanților	++	0	0	+	+
Consum scăzut de energie	+++	+	++	+	+
Costuri reduse de control	+++	++	++	+	++
Influență nesemnificativă asupra geochimiei subsolului	+++	+	+	+++	++
Aplicare în zona nesaturată	+++	+	+	0	++
Aplicare în zona saturată	0	++	++	++	+

* Semnificația rotațiilor din tabel:

0 afirmație neadevărată

\+ afirmație corectă în anumite condiții

+++ afirmație foarte pertinentă

Kinzebach şi colaboratorii săi [22] prezintă, cu titlu exemplificativ, evaluarea costurilor de depoluare pentru o zonă standard definită prin următoarele condiţii:

- poluare cu 100 kg tetracloretilenă;
- grosimea zonei poluate: 5 m;
- raza zonei poluate: 10 m;
- natura zonei poluate: nisip grosier.

Costurile de depoluare, exprimate în mărci germane DM, la nivelul anului 1989, sunt înscrise în tabelul 5.3.4.

Tabelul 5.3.4. Costurile comparative de depoluare a unei zone standard [22]

Procedeul de depoluare	Costuri de investiţie [DM]	Costuri curente [DM/lună]	Costuri pe m^3 de teren în primul an [DM]
Venting	15.000	1.000	10÷20
Sparging combinat cu venting	30.000	2.000	30÷40
UVB	40.000	1.500	30÷40
Hidroşoc	10.000	1.000	10÷20
Geoşoc	10.000	1.000	10÷20
Purificarea aerului eliminat (adsorbţie pe cărbune activ)	1.000	1.000	10÷20

Din studiul metodelor de depoluare bazate pe circulaţia curenţilor de aer, reiese că acestea prezintă unele avantaje evidente:

- infrastructură rezonabilă,
- influenţă scăzută asupra circulaţiei apelor,
- cost moderat.

Ca inconveniente generale pot fi menţionate:

- ➢ limitarea aplicabilităţii depoluării pentru poluanţi volatili şi pentru zone permeabile,
- ➢ dificultatea realizării unei depoluări totale în absenţa unei asocieri pertinente cu alte metode,
- ➢ tehnicitatea ridicată.

Înainte de începerea lucrărilor de decontaminare, zonele poluate trebuie să fie investigate detaliat. Controalele regulate, efectuate prin prelevare de probe de sol şi apă subterană, trebuie întreprinse în timpul şi după terminarea lucrărilor de decontaminare, în vederea unei evaluări corecte a eficienţei măsurilor întreprinse.

5.3.6. Extracţia electrocinetică

Numită curent şi electroreabilitare, extracţia electrocinetică a poluanţilor din sol şi din apa subterană se bazează pe deplasarea controlată a poluanţilor în mediul subteran umed sub acţiunea unui câmp electric creat de doi electrozi.

Figura 5.3.24 redă schema teoretică de funcţionare a unui sistem de depoluare electrocinetică.

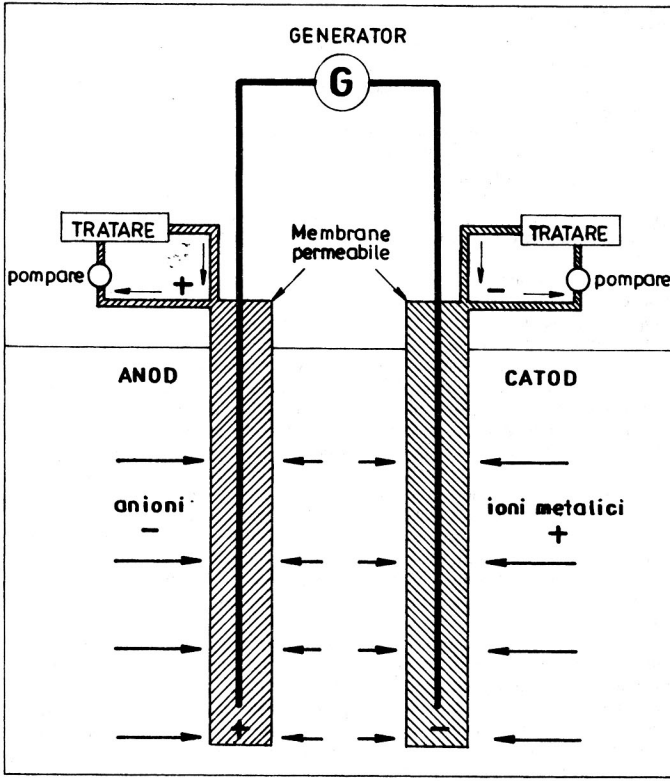


Fig. 5.3.24. Schema teoretică de funcţionare a unui sistem de depoluare electrocinetică

In mediul contaminat, sunt instalaţi doi electrozi (un anod şi un catod), care sunt alimentaţi de la o sursă de curent continuu de putere ridicată. Distanţa minimă dintre electrozi este de 3 m. Sub acţiunea curentului electric, în mediul subteran se desfăşoară următoarele fenomene de transport [10]:

⇒ electroosmoza, care generează mişcarea apei interstiţiale sau a apei subterane de la anod spre catod. Amploarea mişcării este funcţie de mobilitate, de gradul de hidratare şi de sarcina ionilor şi particulelor prezente în mediul subteran. Mobilitatea osmotică medie este de ordinul a $5 \cdot 10^{-9}$ m^2/Us, în care Us este diferenţa de potenţial aplicată solului;

⇒ electroforeza, care presupune separarea coloizilor de materiile în suspensie prin transfer de sarcină (ceea ce afectează conductivitatea electrică şi curentul osmotic). Acest tip de mişcare se înscrie de obicei în intervalul $10^{-10} \div 3 \cdot 10^{-9}$ m^2/Us.

⇒ electroliza, care determină descompunerea unor substanţe, luând în considerare doar mişcarea relativă a ionilor spre cei doi electrozi, fără a se ţine seama de transportul indus de către faza lichidă. Mobilitatea medie a ionilor în acest caz este de circa $5 \cdot 10^{-8}$ m^2/Us, ceea ce înseamnă că energia necesară pentru a deplasa aceste particule pe o distanţă de un metru, traversând o secţiune de sol de un metru pătrat, este de zece ori mai mică decât energia necesară transportului osmotic.

Extracţia electrocinetică a poluanţilor din sol şi din apa subterană este aplicabilă pentru toţi compuşii ionici (metale grele, azotaţi, fosfaţi, cianuri, compuşi organici polari etc.). Mitchell [10] a arătat că şi substanţele organice neutre, sub formă de emulsie, pot fi antrenate în apă sub efectul osmozei.

Prin definiţie, cationii metalici pozitivi se concentrează la catod (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, etc.), în timp ce anodul regrupează anionii (SO_4^{2-}, Cl^-, CN^-, OH^-, etc.). După traversarea membranelor semipermeabile ale electrozilor, ionii sunt extraşi din mediu subteran prin pompare sau sifonare. Soluţia vehiculată la suprafaţă este purificată de ionii poluanţi pentru fiecare tip de electrod în parte, după care este reintrodusă în spaţiul electrozilor. Pentru stimularea extracţiei electrocinetice a poluanţilor, în soluţia reciclată se adaugă anumiţi aditivi chimici, cum ar fi HCl (pentru catod), NaOH (pentru anod), sau agenţi complexanţi.

Caracteristicile fizico-chimice ale mediului subteran tratat (pH, concentraţie în anumiţi ioni, carbonaţi, etc.) sunt controlate în permanenţă, putând fi corectate prin intermediul soluţiei circulante a electrozilor. In acest fel se evită precipitarea sărurilor pe electrozi, fapt ce ar avea drept consecinţă colmatarea sistemului.

Extracţia electrocinetică aplicată in situ permite decontaminarea simultană a solului şi a apei subterane, fiind adecvată numai pentru soluri îmbibate cu apă. Ea este eficientă mai ales pentru solurile poroase dar puţin permeabile, adică pentru gama de soluri cuprinse între argile şi nisipuri fine. Această caracteristică reprezintă avantajul cel mai important al extracţiei electrocinetice, deoarece aproape toate metodele de decontaminare in situ impun o bună permeabilitate a solului.

Aplicarea pe sit a extracţiei electrocinetice presupune excavarea solului contaminat şi depunerea acestuia în grămezi bine umectate. Electrozii sunt introduşi în grămezi, în şiruri paralele, la distanţe regulate, calculate funcţie de parametrii fizico-chimici ai solului şi funcţie de caracteristicile sistemului electric.

Metoda poate fi aplicată şi în containere electrice izolate (cu electrozi ficşi) în care se introduce materialul destinat decontaminării.

In fine, o altă aplicaţie interesantă a electroreabilitării este crearea unei bariere electrice la nivelul pânzei freatice. Acest tip de barieră se realizează prin

instalarea în mediul subteran a unui şir de cupluri electrodice (catod-anod), care este poziţionat perpendicular pe axa de migrare a apei şi deci a fluxului de poluanţi. In jurul electrozilor se formează un câmp electric care blochează migrarea poluanţilor în aval. Aflată încă în stadiu experimental, această tehnologie combină efectele recuperării poluanţilor pe cale electrocinetică cu efectele blocării chimice.

Randamentul de depoluare al extracţiei electrocinetice depinde de consumul energetic, de durata depoluării şi bineînţeles de caracteristicile poluanţilor şi ale mediului contaminat. Unele cercetări recente au demonstrat că o creştere semnificativă a randamentului de extracţie electrocinetică a poluanţilor se poate obţine printr-o acidifiere prealabilă a solului cu agenţi complexanţi biodegradabili. Pentru unele metale (Zn, Pb, Cs, As sau Cu), randamentele de depoluare se înscriu în intervalul 30 ÷ 90 %. Aceste randamente corespund unor durate de depoluare cuprinse între 1,5 luni şi 2 ani, la concentraţii iniţiale ale poluanţilor de câteva mii de mg/kg de sol. Energia electrică consumată atinge cote ridicate, fiind de ordinul a 40÷400 kwh/tona de sol. Volumele de sol tratate prin această metodă variază de la câteva zeci de m^3 la 7000 m^3 [25].

Electroreabilitarea a fost aplicată de mai multe ori în Olanda, unde această tehnică îşi regăseşte începuturile. După încercările pilot din anii 1987÷1988, destinate decontaminării a două situri (unul puternic poluat cu Pb iar celălalt cu Zn), în anul 1989 s-a trecut la lucrări de electroreabilitare de mare anvergură. Este vorba de depoluarea unui sol argilos contaminat cu arsenic pe locul unei fabrici vechi de tratare a lemnului [37]. Concentraţia iniţială a arsenicului în sol, extinsă până la o profunzime de 2 m, a fost de 400÷500 ppm. După numai trei luni de aplicare a electroreabilitării, această concentraţie a fost diminuată la 30 ppm pentru 75 % din sit. Costul unei operaţii depinde de gradul de contaminare, de tipul poluantului şi de capacitatea de schimb ionic a solului tratat. Solurile foarte poluate necesită o cantitate mare de energie, fapt ce implică un cost ridicat. In anul 1990, costul electroreabilitării pe tona de sol s-a încadrat între 350 şi 1180 FF, cele mai frecvente costuri situându-se totuşi în intervalul 440÷680 FF.

5.4. METODE CHIMICE

Utilizarea metodelor chimice pentru depoluarea solurilor şi apelor subterane are drept obiectiv separarea, distrugerea sau transformarea poluanţilor în forme mai puţin nocive, prin provocarea unor reacţii chimice între poluanţi şi anumiţi reactivi administraţi voluntar.

Procedeele chimice de depoluare pot fi utilizate atât in situ (unde aplicaţiile sunt mai restrânse), cât mai ales pe sit sau în afara acestuia, caz în care procesele sunt mult mai bine stăpânite, fiind înlăturate posibilităţile de poluare secundară.

Clasificările făcute pentru metodele chimice de depoluare se bazează pe criteriul reacţiei dominante (oxidare, reducere, reacţie electrochimică, neutralizare, precipitare, hidroliză, etc.).

Tabelul 5.4.1 propune o sinteză a posibilităţilor de aplicare a procedeelor chimice, funcţie de tipul mediului contaminat şi funcţie de natura poluanţilor.

Tabelul 5.4.1 Posibilităţi de depoluare prin procedee chimice [10]

Poluanţi	Tipul mediului contaminat				
	Apă subterană	Sol			
		Nisip	Aleurit	Argilă	Nespecificat
Poluanti anorganici	B				
	I	I	I	I	
	J	J	J	J	F
Poluanţi organici	A				M
	B				I
	C				J
	E	E	E	E	K
	F	F	F	F	
	I	I	I	I	
	L				
	K				
Metale (cationi)	H				H
	I				I
	J				J
	L				D
	D				

Procedeele adecvate fiecărui caz în parte sunt notate în tabel cu litere care au următoarea semnificaţie:

A - Oxidare / ozon/H_2O_2;
B - Oxidare umedă;
C - Oxidare U.V;
D - Reducere;
E - Declorurare chimică;
F - Extracţie cu solvenţi;
H - Extracţie acidă;
I - Neutralizare;
J - Precipitare;
K - Hidroliză;
L - Procedee electrochimice;
M - Polimerizare.

Din această gamă extinsă de procedee chimice, care pot fi aplicate la depoluarea solurilor şi apelor subterane, ne vom opri în continuare doar la cele mai importante: extracţia chimică, oxidarea, reducerea, declorurarea şi precipitarea.

5.4.1. Extracţia chimică

Extracţia cu solvenţi, extracţia acidă şi extracţia bazică sunt principalele forme aplicative ale acestui procedeu chimic de depoluare. In principiu, extracţia chimică se bazează pe separarea poluanţilor de mediul contaminat cu ajutorul unor reactivi chimici adecvaţi tipului de poluare (solvenţi, acizi, baze), operaţie urmată de recuperarea reactivilor şi distrugerea poluanţilor prin procedee convenţionale. Există o similitudine evidentă între procedeul de spălare, prezentat la pct.5.3.3. şi procedeul de extracţie chimică. Deosebirea esenţială între cele două procedee este dată de tipul agentului de separare a poluanţilor de sol. Aceasta este apa, în cazul spălării, şi reactivii chimici, în cazul extracţiei. Dată fiind această similitudine, nu vom insista

asupra elementelor tehnice de introducere în subiect, ci vom trece direct la câteva detalii legate de aplicarea practică a extracției chimice.

Extracția cu solvenți deține, în cadrul categoriei, aplicabilitatea cea mai mare. Utilizarea solvenților organici pentru extracția poluanților din solurile contaminate este recomandabilă numai în aplicații pe sit sau în afara sitului, în reactoare speciale. Tipurile de poluanți care se pretează la o astfel de metodă sunt hidrocarburile grele, gudroanele, hidrocarburile aromatice policiclice (HAP), policlorbifenili (PCB), pesticidele organice, etc. In practica depoluării solurilor prin extracție cu solvenți sunt cunoscute trei forme aplicative ale acestui procedeu:

- In procedeul standard, solventul (alcan, alcool, cetonă) este amestecat cu solul excavat până la formarea unui nămol, în care are loc desorbția poluanților din matricea solidă a solului. Solventul încărcat cu poluanți este separat de sol, după care este distilat. Prin distilare, poluanții sunt concentrați într-o fază lichidă reziduală, iar solventul poate fi reintrodus în fluxul de depoluare. Pentru înlăturarea urmelor de solvent rezidual în solul decontaminat, acesta din urmă este supus unui nou tratament de depoluare, de această dată prin aerare.
- Al doilea procedeu utilizat în mod curent, diferă de precedentul prin introducerea solventului lichid la limita presiunii de vapor saturat. Recuperarea poluanților se face prin vaporizarea lichidului contaminat.
- In sfârșit, al treilea procedeu presupune utilizarea solvenților a căror caracteristici de solubilitate depind de temperatură. Ajustarea temperaturii se face astfel încât solventul să fie miscibil cu apa în momentul separării poluanților de sol. Urmează apoi operația de decantare a apei și solventului, prin modificarea condițiilor termice, la care se adaugă în final tratarea efluenților prin procedeul stripping în coloană. Solventul recuperat este reintrodus în sistemul inițial.

In toate cazurile, concentratele de poluanți obținute în urma extracției cu solvenți sunt distruse, izolate sau revalorificate. Pentru aceasta se recurge deseori la tratamente termice (incinerare, desorbție termică), izolare în depozite controlate, electroliză sau electrodializă. Un exemplu concret de aplicare a extracției cu propan este decontaminarea în Texas a unui sol poluat de către o fabrică de creozot. Rezultatele obținute se remarcă prin randamente ridicate de recuperare a poluanților din sol (tab.5.4.2.).

Tabelul 5.4.2. Randamentele de extracție cu propan a poluanților tip creozot [25]

Poluanți	Concentrații în solul netratat [mg/kg sol]	Concentrații în solul tratat [mg/kg sol]	Randamentul de recuperare a poluanților [%]
Antracen	210÷330	9	96÷97
Benzopiren	24÷48	11÷12	52-76
Benzofluoran	24÷51	10÷13	52÷77
Fluorantren	270÷360	11	96÷97
Naftalină	69÷140	1,5	98÷99
Total hidrocarburi aromatice policiclice	2124÷2879	110÷123	96
Pentaclorfenol	210÷380	52÷58	85

O altă aplicație a extracției cu solvenți a fost pusă la punct utilizând aminele dizolvate în apă. Prin aceasta s-a urmărit extracția hidrocarburilor și a altor compuși organici din soluri și din deșeuri. Procesul de extracție se desfășoară la rece, datorită solubilității ridicate a aminelor. Pentru înlăturarea riscului de explozie, operațiile se execută în atmosferă de azot, în absența totală a oxigenului.

Extracția acidă este utilizată mai ales în cazul solurilor poluate cu metale grele și este cunoscută în variantele in situ și pe sit. Principalii acizi folosiți în procesul de decontaminare sunt HCl, HNO_3 și H_2SO_4.

In figura 5.4.1 este redat principiul de aplicare al extracției acide, într-un exemplu concret, care face obiectul decontaminării unui sit din Olanda poluat cu cadmiu [25].

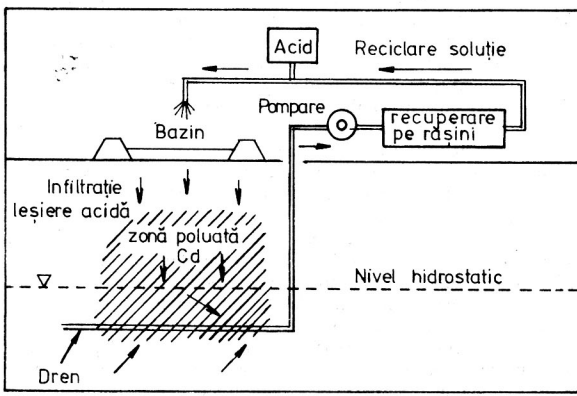


Fig. 5.4.1. Schema de principiu a extracției acide

Poluarea acestui sit a fost cauzată de o fabrică veche de hârtie fotografică. Investigațiile din teren au stabilit că poluarea cu cadmiu afectează 30000 m^3 de sol reprezentând o suprafață de 6000 m^2. Concentrațiile de cadmiu în sol înregistrau valori în intervalul 5÷20 mg/kg, în timp ce concentrația naturală a cadmiului în sol se situa sub 1 mg/kg. Studiul terenului contaminat a evidențiat o permeabilitate bună a solului, corespunzătoare unei granulații cuprinse între 60 și 500 microni. Zona contaminată a fost impregnată prin aspersiune cu acid clorhidric, fapt ce a determinat desorbția cadmiului din matricea solului și trecerii lui în soluție. Cu ajutorul unui sistem de drenuri, soluția acidă încărcată cu metal a fost recuperată și pompată la suprafață. Reținerea cadmiului din soluție s-a realizat prin utilizarea unor pachete de rășini cationice dispuse în serie. Procedând astfel, soluția acidă a devenit aptă pentru o nouă utilizare. Depoluarea completă a sitului, concretizată prin diminuarea concentrației de cadmiu în sol la valori sub 1 mg/kg s-a realizat numai după un an de aplicare riguroasă a procedeului de extracție acidă.

Extracţia bazică, dezvoltată in situ şi pe sit presupune utilizarea unor hidroxizi pentru solubizarea şi recuperarea din sol a unor poluanţi specifici: cianuri, anumite metale, amine, eteri, fenoli etc. Reactivul de extracţie utilizat cel mai frecvent este soda caustică, NaOH.

Se ştie că cianurile răspândite în mediul natural formează complecşi foarte stabili cu fierul (ferocianaţi), care prin transformare în fericianaţi mobili contaminează adesea pânza freatică şi apele de suprafaţă. In condiţii oxidante şi alcaline (pH > 8), complecşii cianurilor de fier sunt destabilizaţi iar ionul solubil CN^- poate fi mobilizat şi evacuat din mediul poluat. Aşadar, tratarea cu soluţie bazică a solului poluat cu cianuri, prin realizarea unui amestec omogen, are ca efect solubilizarea cianurilor oferind premisa extracţiei acestora. Soluţiile bazice încărcate cu cianuri, obţinute în urma extracţiei, sunt acidifiate în vederea precipitării cianurilor, iar apoi din nou alcalinizate, pentru a fi reutilizate în procesul de decontaminare. Acest procedeu, adaptat pentru aplicaţii in situ, a fost utilizat cu succes în Danemarca, unde au fost decontaminate câteva halde de steril minier sulfatat şi cianurat.

5.4.2. Oxidarea

In procesele de decontaminare a solurilor şi a apelor subterane, oxidarea este provocată de un oxidant puternic care intră în reacţie cu poluanţii din materialul supus tratării. Deşi teoretic există numeroşi oxidanţi potenţiali, în practică sunt utilizaţi în mod curent doar ozonul şi apa oxigenată. Restricţiile de utilizare sunt cauzate de sensibilitatea unor oxidanţi faţă de condiţiile de pH, precum şi de incompatibilitatea cu procesele la scară operaţională.

Ozonul (O_3), gaz incolor, cu un puternic potenţial de oxidare, poate fi utilizat pentru degradarea directă a unor compuşi organici din apele poluate sau din efluenţii lichizi. Neputând fi stocat, ca urmare a duratei sale scurte de viaţă (câteva minute în apă), ozonul se fabrică direct pe sit, în amonte de dispozitivul de tratare.

Un exemplu clasic de oxidare cu ozon îl reprezintă tratarea unei ape contaminate cu hidrocarburi. Acţiunea specifică a ozonului constă în diminuarea cantităţii de carbon organic dizolvat în apă, cu formarea de CO_2. In afară de acţiunea sa specifică de oxidant, ozonul poate servi în mod egal, la creşterea conţinutului de oxigen în mediul tratat, favorizând biodegradarea poluanţilor prin stimularea dezvoltării bacteriilor.

Apa oxigenată (H_2O_2) este un oxidant mai puternic decât ozonul şi are o acţiune multiplă. Prima formă activă a apei oxigenate se manifestă prin degradarea directă a compuşilor organici complecşi, relativ refractari la biodegradare (hidrocarburi aromatice policiclice, policlorbifenili etc.). Ea poate, de asemenea, modifica mobilitatea anumitor metale şi, în sfârşit, ea determină o creştere a conţinutului de oxigen în mediul contaminat, accelerând astfel biodegradarea poluanţilor.

Efectul apei oxigenate poate fi catalizat de acţiunea razelor ultraviolete. Astfel, dacă apa poluată, tratată cu H_2O_2, circulă printr-o serie de compartimente iradiate cu raze ultraviolete, acestea vor cataliza reacţia de oxidare a compuşilor

organici prezenți în apă. Fenomenul se datorează scindării apei oxigenate în radicali $OH^{\cdot}$, care reacționează puternic cu moleculele organice, provocând descompunerea lor în subproduse inofensive (H_2O, CO_2 și săruri). Această tehnică este aplicată îndeosebi în cazul efluenților cu policlorbifenili, cu solvenți clorați sau cu hidrocarburi.

Administrarea oxidanților în procesele de decontaminare trebuie să se facă cu precauție, ținându-se cont de compoziția solului și de prezența în mediu a altor substanțe în afara poluanților. Ignorarea acestei cerințe poate să conducă la orientarea oxidării într-o direcție nedorită.

Astfel, dacă este supus oxidării un mediu puțin aerat, bogat în substanțe organice, în prezența ionilor de Fe^{2+}, oxidantul va fi consumat în mod preferențial pentru transformarea Fe^{2+} în Fe^{3+}.

O atenție sporită trebuie acordată oxidării unor pesticide. Prin tratarea cu ozon a acestor produse, se pot obține compuși la fel de toxici, care au în plus o stabilitate mai ridicată. Este cazul transformării aldrinului în dieldrin, produs toxic ce se degradează extrem de lent.

5.4.3. Reducerea

Reducerea corespunde prin definiție reacției inverse oxidării și este identificată în soluri ca fenomen fizico-chimic natural. Așadar, adaosul de agenți reducători pentru decontaminarea solurilor, nu face decât să accelereze fenomenul de reducere naturală. Acest tip de reacție este utilizat cu precădere pentru poluanți din categoria produselor organice (substanțe aromatice, pesticide etc.) și metalelor (crom și seleniu).

Agenții reducători folosiți frecvent în decontaminare sunt metalele, în special fierul, care se administrează sub formă de pudră.

Procesul de reducere a compușilor organici include mai multe tipuri de reacții cum ar fi dehalogenarea sau saturarea ciclurilor moleculare aromatice. De fiecare dată se urmărește transformarea unui produs toxic într-un produs inofensiv. Se poate da ca exemplu transformarea DDT în DDA, conform reacției:

$$Fe + H_2O + Radical - Cl \Leftrightarrow Fe^{2+} + OH^{-} + Cl^{-} + Radical - H,$$

sau transformarea clorobenzenului în ciclohexanol după reacția:

$$Fe + 2H_2O + R - CH = CH - R \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2OH^{-} + R - CH_2 - CH_2 - R$$

Acest tip de reactivi necesită menținerea riguroasă a pH-ului între limitele 6 și 8, fapt ce impune un control permanent al mediului de lucru în timpul decontaminării.

Cea mai importantă aplicație a decontaminării apei subterane prin reducerea metalelor o reprezintă transformarea Cr^{+6} caracterizat printr-un nivel ridicat de toxicitate și mobilitate, în Cr^{3+}, care este netoxic și prezintă o mobilitate redusă. Cr^{3+}, prezent în fazele minerale de oxizi și hidroxizi,poate fi mobilizat prin crearea unui mediu acid reducător. In schimb, Cr^{6+}, prezent sub formă de ioni de

cromat în apele naturale, este mult mai recalcitrant, devenind foarte periculos pentru mediul înconjurător şi pentru sănătatea umană. Din această cauză se recomandă ca prezenţa cromului în apa subterană să nu depăşească concentraţia de 30 μg/l.

Dacă poluarea cu Cr^{6+} atinge pânza freatică, există posibilitatea blocării fluxului contaminat prin crearea unor condiţii de reducere in situ a Cr^{6+} la Cr^{3+}. Pentru aceasta, se impune în primul rând ca pânza freatică să fie situată la mică profunzime.

Principiul metodei constă în instalarea directă in situ, în aval de aureola de dispersie a poluării, a unei bariere permeabile, care creează condiţiile de reducere a cromului şi deci determină imobilizarea acestuia sub o formă inertă. O astfel de "barieră chimică" a fost testată la scară pilot în SUA. Pentru blocarea poluării, în aval de zona poluată s-a săpat o tranşee care a fost umplută ulterior cu fragmente de fier impregnate într-o soluţie acidă (fig. 5.4.2.).

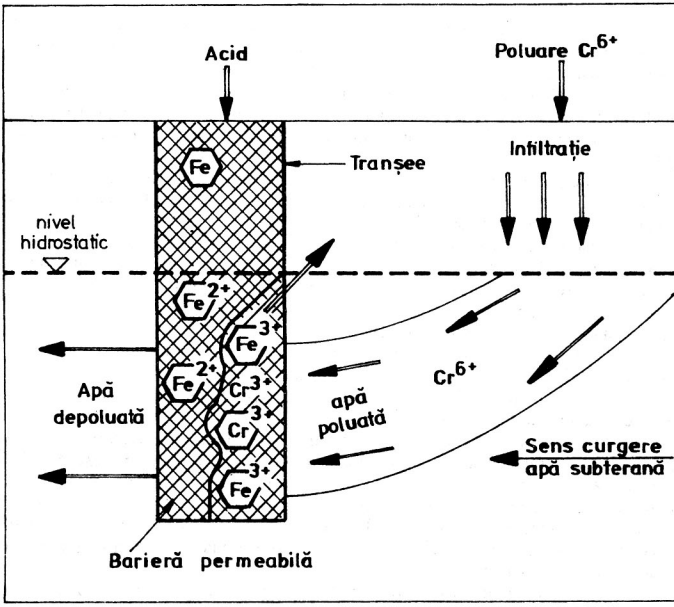


Fig. 5.4.2. Schema unei bariere chimice de reducere a Cr^{6+} la Cr^{3+}

La traversarea tranşeei de către apa subterană contaminată, se produce o reacţie de oxido-reducere care conduce în final la transformarea Cr^{6+} în Cr^{3+}, conform următoarelor formule:

$$Fe + 2H^{+}\ (acid) \rightarrow Fe^{2+} + H_2\ (gaz\ care\ se\ degajă)$$

$$Cr^{6+} + 3Fe^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + 3\ Fe^{3+}$$

In acest fel, cromul este stopat la nivelul tranşeei sub o formă inofensivă, iar apa subterană eliberată de poluanţi îşi continuă curgerea în aval, fără a mai prezenta riscuri pentru mediu şi populaţie.

Avantajele şi dezavantajele decontaminării prin reducere sunt în principiu asemănătoare cu cele semnalate pentru decontaminarea prin oxidare.

5.4.4. Declorurarea

Intre toxicitatea poluanţilor cloraţi şi gradul de clorurare al acestora există o legătură direct proporţională. In principiu, cu cât o moleculă este mai clorurată cu atât ea este mai toxică.

In aceste circumstanţe, decontaminarea solurilor şi apelor subterane prin declorurare, urmăreşte reducerea gradului de clorurare al unor compuşi chimici recunoscuţi pentru toxicitatea lor, cum sunt solvenţii cloraţi şi policlorbifenilii (PCB).

Principiul general al declorurării constă în înlocuirea parţială sau totală a ionilor de clor (Cl^-) din poluanţii organici, cu radicali OH^-. Procedeul poartă numele BCD (Base Catalysed Decomposition).

Reacţia se desfăşoară în prezenţa unei baze tari (NaOH sau KOH) şi a etilenglicolului. Din combinaţia acestor doi reactivi rezultă "alcoxizi" (plus apă), substanţe ce reacţionează la rândul lor cu ionii Cl^- ai compusului organic poluant, formând cloruri de sodiu sau potasiu. In acest mod se transformă o moleculă contaminantă într-o moleculă de tip eter.

Procesul se desfăşoară la cald (200 ÷ 300 ^{0}C) într-un solvent (de exemplu dimetilsulfoxid), care serveşte în acelaşi timp şi de catalizator.

Schema de principiu a procedeului de declorurare pe sit a solurilor poluate este reprezentată în figura 5.4.3.

Solul excavat este pregătit pentru procedeul de declorurare prin parcurgerea operaţiilor de mărunţire şi clasare volumetrică. După pregătire, solul contaminat se introduce într-un reactor împreună cu reactivii de declorurare. Amestecul sol-reactivi este adus prin încălzire la temperatura de reacţie, iar gazele degajate în timpul procesului de declorurare sunt captate şi tratate într-o unitate specială. In final, solul eliberat de poluanţi este evacuat din reactor, putând fi redepus în zona excavată.

Randamentul de declorurare obţinut prin tratarea solurilor poluate s-a ridicat la 99 % în cazul policlorbifenililor (PCB) şi la numai 60 % în cazul hidrocarburilor aromatice policiclice (HAP).

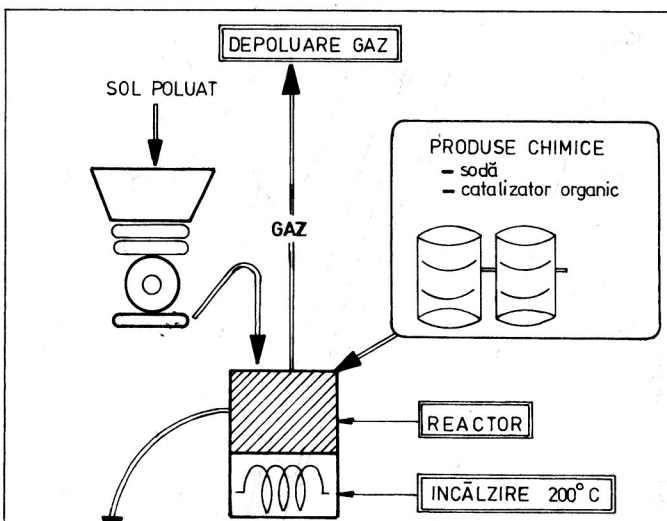


Fig. 5.4.3. Schema de principiu a procedeului de declorurare a solurilor poluate

5.4.5. Precipitarea

Deseori, apa subterană poluată cu metale, cianuri, sulfuri etc., este pompată la suprafaţa solului, unde urmează o epurare adecvată,concretizată adesea prin precipitare.

Rolul precipitării este transformarea poluanţilor din apa contaminată în compuşi insolubili. Solubilitatea produşilor de precipitare şi implicit gradul de eliminare a poluanţilor din apa subterană contaminată depinde de valoarea pH-ului, concentraţia iniţială a ionilor metalici în apă, natura agentului de precipitare, precum şi de natura şi concentraţia celorlalte substanţe din soluţie. Valoarea pH-ului rămâne totuşi parametrul dominant al precipitării, ca urmare a influenţei majore pe care acesta o exercită asupra solubilităţii. Figura 5.4.4. evidenţiază grafic relaţia existentă între solubilitatea hidroxizilor unor metale în apă şi valoarea pH-ului.

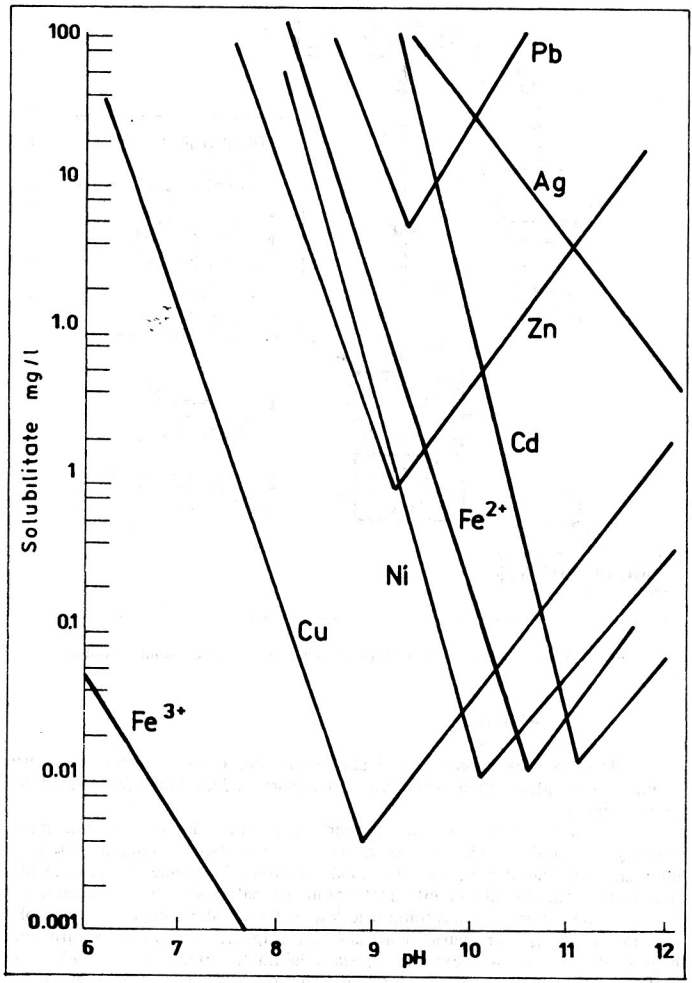


Fig. 5.4.4. Solubilitatea hidroxizilor unor metale funcție de valoarea pH-ului [34]

Unele metale precipită însă cu destulă dificultate, chiar şi în condiţii de pH considerate favorabile. Este, de exemplu, cazul cromului hexavalent şi a arsenului care impun, înainte de a fi precipitate, adiţia unui reactiv chimic. Pentru realizarea precipitării, Cr^{+6} este mai întâi redus cu SO_2 sau cu sulfat de fier, după care se procedează la creşterea pH-ului, în vederea precipitării cromului trivalent. Cea mai bună modalitate de eliminare a arsenului este adaosul de fier la un pH cuprins între 5 şi 6 iar apoi ridicarea pH-ului la 8÷9 prin adaos de var [3].

Tabelul 5.4.3. oferă în continuare câteva detalii privind contextul precipitării principalilor poluanţi din apele subterane şi de suprafaţă.

Tabelul 5.4.3. Principalii poluanţi, agenţii de precipitare şi compuşii formaţi prin precipitare

Poluantul	Agentul de precipitare	Produşii formaţi
Cianuri	• Săruri de fier	• Ferocianuri greu solubile, slab disociate, cu nocivitate scăzută
Săruri ale metalelor alcaline	• Var, hidroxizi alcalini • Sulfaţi	• Carbonat de calciu şi hidroxid de magneziu greu solubili • Sulfaţi greu solubili (ex.$BaSO_4$)
Săruri ale unor metale grele	• Xantaţi • Sulfuri solubile • Proteine (deşeuri de păr, coarne, copite, sânge etc.)	• Xantaţi metalici (ex. de Cd.) • Sulfuri insolubile (de Hg, Cd etc.) • Combinaţii insolubile (ex. pentru îndepărtarea mercurului)
Sulfuri	Săruri sau hidroxizi de fier	Sulfură de fier insolubilă
Ortofosfaţi	Var sau săruri de fier, aluminiu, magneziu	Fosfaţi metalici insolubili
Proteine	Acizi lignosulfonici	Combinaţii insolubile cu valoare de furaj
Amine aromatice	Poliizocianaţi	Produşi de condensare valorificabili ca aditivi de uleiuri

O privire de ansamblu asupra metodelor chimice de depoluare a solurilor şi apelor subterane relevă avantajul incontestabil conferit de gama extinsă de posibilităţi curative, aplicabile cu mijloace tehnice cunoscute în mare parte din tehnologiile chimice.

Utilizarea reactivilor chimici în procesele de decontaminare generează însă riscul unor poluări secundare şi a unor accidente de muncă. În plus, costurile decontaminării prin metode chimice se situează aproape întotdeauna la cote ridicate.

5.5. METODE TERMICE

In prezent, tratamentele termice sunt utilizate pe scară largă, fiind adecvate atât pentru decontaminarea solurilor şi apelor cât şi pentru distrugerea sau valorificarea energetică a deşeurilor menajere şi industriale. Dealtfel, decontaminarea termică a solurilor poluate poate fi considerată o extindere inspirată a aplicabilităţii procedeelor termice specifice tratării deşeurilor.

Opțiunea tratării termice a solurilor poluate deține unul din primele locuri în ansamblul filierelor de decontaminare. In SUA, de pildă, pentru aproape o treime din siturile reabilitate au fost utilizate metode termice. Un număr însemnat de instalații termice de depoluare a solurilor sunt operaționale în Olanda, Germania și Franța. Deși deține o arie aplicativă mai restrânsă, arderea apelor reziduale toxice reprezintă o alternativă viabilă în cazul poluanților rezistenți la tratarea fizică, chimică și biologică.

Principiul general, care stă la baza metodelor termice de decontaminare, constă în încălzirea materialului contaminat la diferite temperaturi, în vederea extracției, neutralizării, distrugerii sau imobilizării poluanților. Deși principiul este simplu, tehnologiile de decontaminare termică aplicate în prezent se caracterizează printr-un grad ridicat de complexitate și tehnicitate.

Cele mai importante metode de decontaminare termică a solurilor sunt incinerarea, desorbția termică și vitrificarea. Locul de aplicare al acestora este pe sit și în afara sitului. Excepție de la această regulă face vitrificarea, care se aplică in situ.

Tipul poluanților care se pretează la o decontaminare termică este foarte variat. Cei mai apți pentru un asemenea tratament sunt poluanții organici, ușor de extras sau de convertit în CO_2 și H_2O, prin arderea materialului contaminat.

Multă vreme s-a considerat că metodele termice sunt improprii pentru decontaminarea solurilor poluate cu produse anorganice, cum ar fi de exemplu metalele grele. Volatilitatea cunoscută la anumite temperaturi a unor astfel de materiale (Hg, Cd, Pb) a reprezentat un solid argument de susținere a acestei teorii. Experiența ultimilor ani a dovedit că există atât posibilitatea neutralizării parțiale a metalelor nevolatile prin vitrificarea acestora în matricea solului, cât și posibilitatea recuperării metalelor volatilizate în urma incinerării sau desorbției. Dealtfel, un segment important în tehnologiile de tratare termică este deținut de epurarea gazelor rezultate în proces.

5.5.1. Incinerarea

Utilizată preponderent pentru arderea deșeurilor menajere și industriale, incinerarea a înregistrat în ultimii cincizeci de ani o dezvoltare considerabilă, care include și adaptări pertinente pentru depoluarea solurilor și apelor contaminate. Ea presupune utilizarea temperaturilor înalte pentru distrugerea poluanților, care sunt transformați în gaz carbonic, în apă și în reziduuri de ardere. Domeniul de aplicabilitate al incinerării se extinde la întreaga gamă de poluanți organici. In acest domeniu, incinerarea se dovedește cea mai eficientă metodă de decontaminare.

a. Incinerarea solurilor

Din punct de vedere tehnic, există mai multe sisteme de incinerare a solurilor, diferențiate în special prin tipul utilajului de incinerare (cuptoare cu strat fluidizat, cuptoare cu încălzire indirectă, cuptoare cu tambur rotativ, etc.).

Cuptoarele cu tambur rotativ au, în mod cert, aplicabilitatea cea mai extinsă. Figura 5.5.1. redă în mod simplificativ schema de principiu a incinerării cu cuptor rotativ.

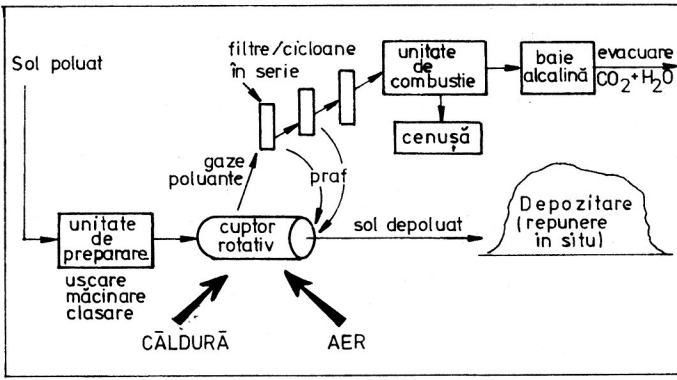


Fig. 5.5.1. Schema simplificată a incinerării

După excavarea zonei afectate de poluare, solul contaminat este supus unor operații de pregătire, impuse de incinerare: uscare, mărunțire și clasare volumetrică. In general, granulele mai grosiere, afectate în mică măsură de poluare, sunt separate din sol în amonte de incinerare, fiind depozitate în mod controlat.

Incinerarea efectivă a solului contaminat se realizează de obicei în două etape:

⇒ volatilizarea poluanților la temperaturi de cca. 400^0C,

⇒ distrugerea poluanților la temperaturi mai mari de 1000^0C.

Materialul rezultat din unitatea de preparare este introdus în cuptorul rotativ, unde este încălzit și amestecat, în scopul volatilizării poluanților. Procesul termic este reglat și condus astfel încât, la evacuare din cuptor, materialul solid să fie debarasat de poluanți. După răcire, acest material poate fi redepus în zona excavată. Gazele cu poluanți din evacuarea cuptorului rotativ sunt vehiculate pneumatic la o serie de cicloane și filtre pentru reținerea granulelor solide de dimensiuni reduse.

Funcție de caracteristicile sale, praful colectat poate fi depozitat împreună cu solul decontaminat sau poate fi reintrodus în alimentarea cuptorului rotativ. Odată eliberate de praf, gazele încărcate cu poluanți în stare volatilă sunt aspirate într-o cameră de ardere la temperaturi ridicate ($1000 \div 1300^0$C), unde toți poluanții organici sunt distruși prin transformarea moleculelor organice în gaz carbonic și apă. Clorul și sulful, care se degajă din unii compuși organici (hidrocarburi, solvenți clorați, etc.), sunt extrase din fluxul gazos prin barbotare într-o soluție alcalină.

Precauții suplimentare trebuie luate în cazul decontaminării termice a solurilor contaminate cu policlorbifenili (PCB), deoarece există riscul formării furanilor și dioxinelor. De asemenea, pentru solurile contaminate cu compuși

azotici se vor adopta măsuri speciale pentru a evita formarea N_2O prin tratare termică.

Dacă solul supus procesului de incinerare conține metale grele volatilizabile (Zn, Cd sau Pb), gazele de ardere trebuie să urmeze un tratament special destinat separării, recuperării și eventual revalorificării acestor metale.

Un control riguros al poluanților se impune atât pentru fluxul de gaze evacuate în atmosferă, cât și pentru materialul tratat, din evacuarea cuptorului rotativ.

Figura 5.5.2. redă în mod exemplificativ, schema sinoptică a unei instalații ZÜBLIN de tratare termică a solurilor poluate [33; 37].

Menționăm că societatea germană ZÜBLIN produce din 1986 instalații mobile de incinerare a solurilor poluate. Astfel de instalații au fost utilizate pentru reabilitarea a cinci situri situate în partea de Vest a Germaniei.

Sistemul tehnologic de tratare termică a unei instalații ZÜBLIN se compune din următoarele părți principale:

- o unitate de preparare granulometrică (mărunțire și clasare volumetrică//), care permite reducerea granulometriei solului sub 30÷40 mm;
- un cuptor de uscare cu tambur rotativ destinat eliminării apei interstițiale din solul contaminat, prin utilizarea unor temperaturi de $200 \div 600^0C$;
- un cuptor de incinerare, în care solul contaminat este supus unei temperaturi de cca. de 1200^0C;
- o unitate de epurare a gazelor, formată din patru etaje: desprăfuire cu cicloane și filtre; postcombustie; absorbție uscată în filtre cu saci și microfiltrare.

In timpul incinerării se realizează o ardere totală a substanțelor organice și a cianurilor. Metalele grele se volatilizează sau rămân în matricea solului sub formă insolubilă. Microfiltrele reprezintă ultimul etaj de epurare a gazelor de ardere, și rețin atât praful foarte fin cât și metalele grele. Concentrația maximă de praf din evacuarea microfiltrelor (garantată de firma constructoare), este de 0.01 kg/m^3 de aer.

Una din cele mai serioase aplicații ale tehnologiei descrise s-a realizat în anul 1987, când pe situl aferent unei cocserii din Dortmund a intrat în funcțiune o instalație ZÜBLIN de 5 t/h.

In total, au fost decontaminate termic 224 tone de sol poluat cu hidrocarburi aromatice policiclice, hidrocarburi aromatice (benzen, toluen, xilen și naftalină), fenoli, cianuri și metale grele.

Solul, cu o umiditate de 15÷30 %, s-a prezentat sub forma unui aleurit în amestec cu argilă, nisip, pietriș și bolovăniș.

In tabelul 5.5.1. sunt inserate rezultatele obținute în urma decontaminării solului prin incinerare, iar în tabelul 5.5.2. sunt ilustrate performanțele pozitive ale sistemului de epurare a gazelor degajate în urma tratării termice a solului. Din analiza acestor două tabele, se observă că obținerea unor rezultate remarcabile privind recuperarea poluanților din solul contaminat, s-a realizat în condițiile respectării normelor de calitate impuse pentru aerul atmosferic.

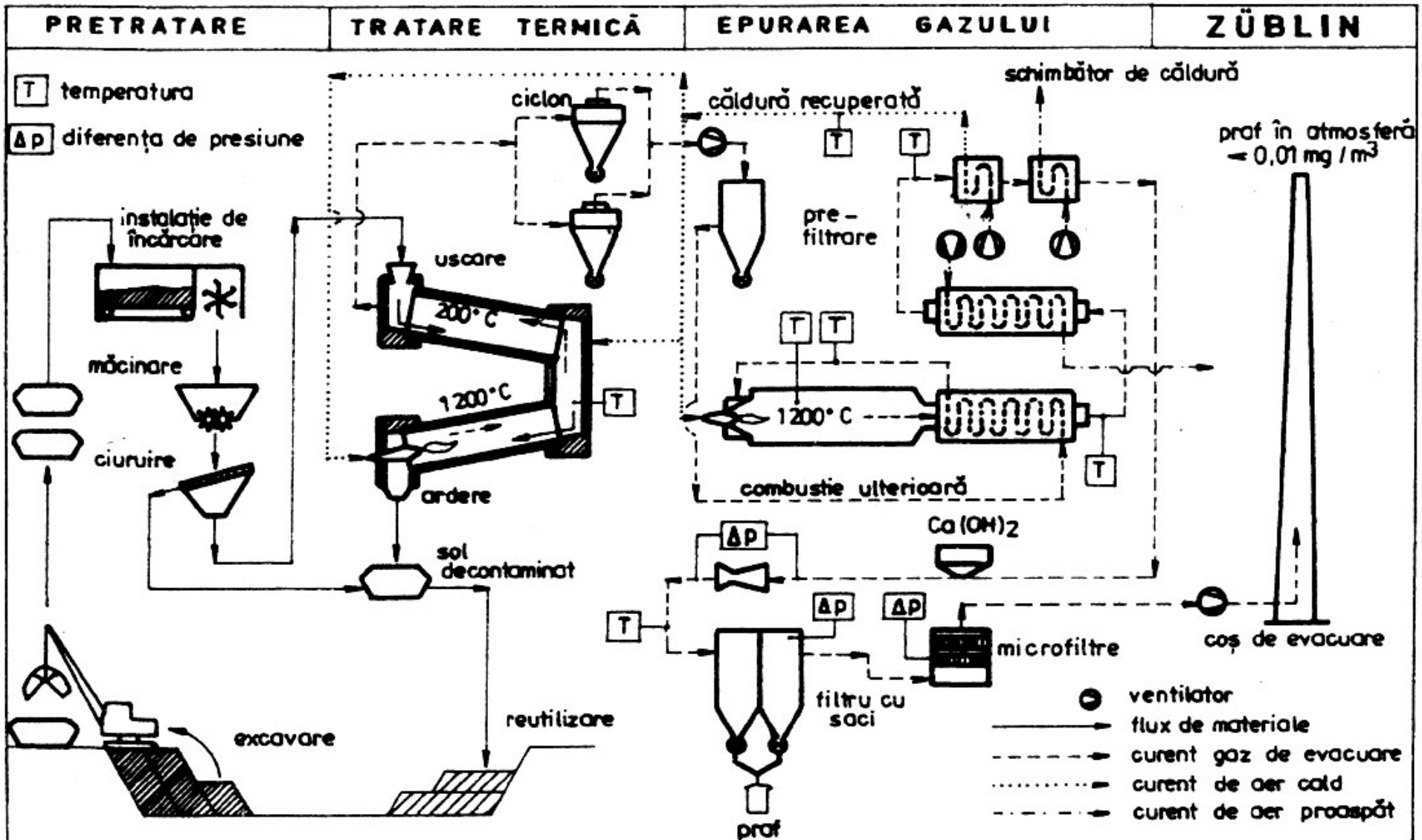


Fig. 5.5.2. Instalație ZÜBLIN de incinerare a solurilor contaminate

Tabelul 5.5.1. Rezultatele decontaminării solului prin incinerare

Nr. crt.	Poluanți	Concentrație de poluanți în sol [mg/kg]		Randament de recuperare poluanți [%]
		sol poluat	sol depoluat	
1	Fenoli	200	< 0.8	> 99.6
2	Compuși alifatici	3546	< 11	> 99.7
3	Compuși aromatici			
3.1	Benzen	120	< 0.1	> 99.9
3.2	Toluen	140	< 0.1	> 99.9
3.3	Xilen	250	< 0.1	> 99.9
4	Hidrocarburi alifatice policiclice	3150	< 0.1	> 99.9
5	Mercur	15.3	< 0.1	> 99.4
6	Cianuri	564	< 0.5	> 99.99

Tabelul 5.5.2. Concentrațiile de poluanți în gazele evacuate în atmosferă

Nr. crt.	Poluanți	Concentrația poluanților în gazele evacuate [mg/Nm^3]*	Concentrația maxim admisă stabilită de TA-LUFT-Germania [mg/Nm^3]*
1	Clor și HCl	< 0.71	50
2	Fluor și HF	< 0.02	2
3	SO_2	< 39.2	100
4	NO_x	< 193	500
5	Arsen	0.001	1
6	Plumb	0.004	1
7	Cadmiu	< 0.001	0.2
8	Mercur	< 0.001	0.2
9	Cianuri	< 0.01	1
* Valori raportate la 1013 Kpa ; 273 K și 11 % oxigen			

Randamentele ridicate de depoluare, evidențiate în exemplul prezentat, reprezintă avantajul dominant al incinerării solurilor contaminate. Acest avantaj important este însă parțial umbrit de următoarele dezavantaje:

⇒ Prin incinerare, există posibilitatea transformării unui sol poluat cu produse organice, într-un sol poluat cu metale. De exemplu, dacă solul conține în mod natural sulfat de plumb, care este un produs inofensiv, prin incinerare sulfatul de plumb se poate transforma în oxid de plumb, care este un produs nociv;

⇒ Solurile incinerate devin sterile din punct de vedere agricol, din cauza pierderii totale a materiei organice;

⇒ Costurile decontaminării prin incinerare sunt relativ ridicate.

b. Incinerarea apelor contaminate

Deşi se caracterizează printr-o arie aplicativă relativ restrânsă, incinerarea pe sit a apelor subterane contaminate se dovedeşte extrem de utilă în cazul unor poluanţi cu rezistenţă ridicată la decontaminare prin procedee fizice, chimice şi biologice. Astfel, sunt cunoscute aplicaţii ale incinerării apelor contaminate cu pesticide organofosforice şi organohalogenice, cu intermediari şi coloranţi (acrilonitril, acetonitril, benzopiren, benzidrină, antracen), cu medicamente şi odorizante.

Toate aceste categorii de ape contaminate au o puternică acţiune toxică faţă de organismele vii (inclusiv asupra nămolului biologic activ), înregistrează un conţinut sporit de substanţe organice, au o salinitate puternică (20÷30 % reziduu fix) şi se caracterizează printr-un miros pronunţat, foarte neplăcut.

Apele contaminate fără putere calorifică se distrug prin injectarea lor în focare de tip cameră largă, în care se arde un combustibil superior. Deoarece în final amestecul de gaze trebuie să aibă o temperatură de ordinul a 800^0C (temperatură la care se distrug prin descompunere toate combinaţiile organice poluante), consumul de combustibil este foarte ridicat, de ordinul a 200÷250 kg.cc/m^3 de apă poluată.

Ultima generaţie de instalaţii destinate incinerării apelor contaminate prezintă avantajul unui consum mai redus de combustibil faţă de instalaţiile clasice. In figura 5.5.3. este redată schema de principiu a unei astfel de instalaţii economice.

Instalaţia se compune dintr-un focar de tip cameră largă, în care se face arderea combustibilului lichid sau gazos, folosind un sistem de arzătoare. Acestea sunt alimentate de un ventilator ce refulează aer preîncălzit. Apele poluate se introduc în focar imediat deasupra zonei de ardere. Injectarea apei poluate se face la o presiune de circa 60 bar creată de o pompă de presiune. Apa este preîncălzită, la această presiune, până la o temperatură de circa 250^0C, temperatură ce se află sub temperatura de saturaţie la presiunea respectivă. Incălzirea apei se face în nişte serpentine amplasate ca o a două treaptă de recuperare a căldurii, după preîncălzitoarele de aer.

Pulverizarea apei poluate în focar se execută cu ajutorul unor injectoare. In aceste injectoare apa este pulverizată sub acţiunea a doi factori: pe de-o parte datorită presiunii ridicate (pulverizare prin presiune), pe de altă parte datorită unei vaporizări bruşte la ieşire din duză.

Circa 26 % din apă se vaporizează brusc, îşi măreşte de circa 1500 de ori volumul şi produce o pulverizare fină a restului de 74 %, rămas sub formă lichidă. In zona focarului, situată deasupra zonei de pulverizare a apei, are loc omogenizarea amestecului gaze de ardere - vapori, cu atingerea unei temperaturi de denocivizare de cca. 900^0C. Gazele de ardere sunt evacuate prin coşul instalaţiei.

Faţă de instalaţiile clasice de ardere a apei, instalaţia descrisă mai sus are ca avantaje principale diminuarea consumului de combustibil cu 35÷45 % şi creşterea productivităţii instalaţiei cu 50÷75 %.

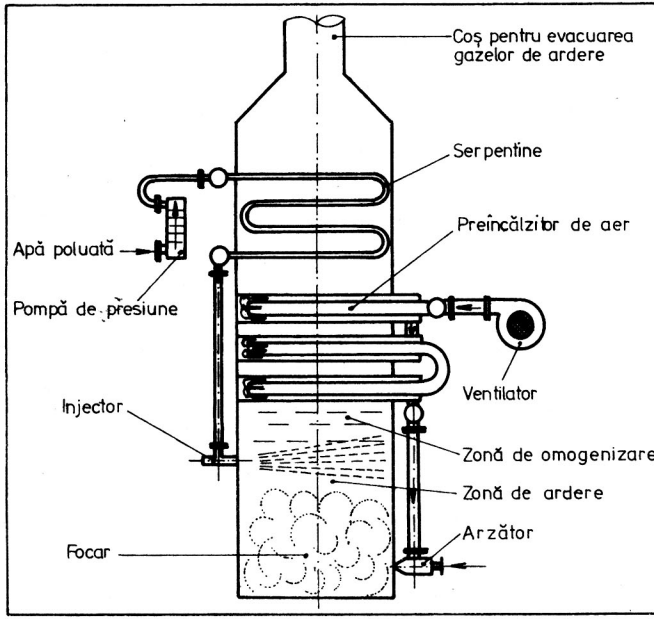


Fig. 5.5.3. Instalaţie cu consum redus de combustibil, destinată incinerării apelor contaminate

5.5.2. Desorbţia termică

Desorbţia termică se recomandă ca metodă de depoluare în cazul solurilor contaminate cu compuşii volatili sau semivolatili. In principiu, procesul de decontaminare prin desorbţie termică are două etape distincte. Prima etapă constă în volatilizarea poluanţilor prin încălzirea solului contaminat, iar cea de-a două etapă presupune tratarea gazelor rezultate, în scopul separării şi concentrării poluanţilor.

In mod obişnuit, volatilizarea poluanţilor din sol se realizează la temperaturi cuprinse între 200 şi 450^{0}C, în uscătoare ce cuprind o gamă constructivă variată. Cele mai uzuale sunt uscătoarele cu tambur rotativ. Durata necesară staţionării materialului contaminat în uscător depinde în principal de caracteristicile poluantului şi solului, precum şi de cantitatea de poluant din sol. In general, această durată variază între câteva zeci de minute şi mai multe ore. Gazele încărcate cu poluanţi volatilizaţi în faza de uscare, sunt vehiculate la unitatea de

epurare a gazelor, compusă din separatoare umede şi din condensatoare. Fluxul de gaze trece mai întâi prin separatoarele umede, unde se realizează un contact intim între gaze şi apă.

Rolul acestor utilaje în tehnologie este dublu: captarea umedă a prafului şi răcirea primară a gazelor. In continuare, gazele sunt vehiculate la condensoare, în care compuşii organici sunt concentraţi în fază lichidă, prin răcire. In acest fel, cca.90 % din poluanţi sunt separaţi din faza gazoasă. Restul poluanţilor necondensaţi (rămaşi în fluxul de gaze) sunt adsorbiţi pe cărbune activ, iar gazele purtătoare sunt recirculate la uscător. Particulele solide reţinute de separatoarele umede, sunt de asemenea dirijate în alimentarea uscătorului.

Desorbţia termică şi-a demonstrat eficienţa în cazul decontaminării solurilor poluate cu solvenţi cloraţi, compuşi aromatici şi policlorbifenili (PCB). Randamentul de extracţie a poluanţilor din sol se situează în jurul valorii de 95 %, valori mai mici obţinându-se numai dacă conţinutul masic de poluanţi în sol este mai mare de 10 %.

Faţă de incinerare, desorbţia termică prezintă costuri mai mici de investiţie şi de decontaminare, iar materiile humice din sol nu sunt distruse prin ardere.

Cea mai modernă variantă a desorbţiei termice este desorbţia cu microunde [33]. Ea a fost experimentată în ultimii ani în SUA, dovedindu-şi superioritatea faţă de toate celelalte metode termice.

Iată care sunt avantajele desorbţiei cu microunde în comparaţie cu incinerarea:

- costurile de investiţie sunt de 11 ori mai mici, iar costurile de exploatare de circa 4 ori;
- valoarea humică a solului rămâne intactă în urma decontaminării;
- poluanţii din sol nu sunt distruşi, ci recuperaţi sub o formă care permite revalorificarea lor.

Din păcate, microundele sunt considerate o tehnică de lux, incompatibilă cu standardele unei viziuni clasice.

5.5.3. Vitrificarea

Procedeul de vitrificare in situ constă în topirea solului la temperaturi înalte şi transformarea acestuia, după răcire, într-un material vitros, inert şi stabil din punct de vedere chimic. Vitrificarea este, în primul rând, un procedeu termic, date fiind mijloacele la care recurge, dar poate fi în acelaşi timp încadrat în rândul procedeelor de stabilizare şi inertare, dacă este privit prin prisma obiectivului urmărit. Figura 5.5.4., cu cele trei desene ale sale, redă schema de principiu a decontaminării solului prin vitrificare in situ.

Fuziunea solului se obţine prin introducerea în zona contaminată a patru electrozi dispuşi în careu şi alimentaţi la o sursă de curent electric. Dat fiind faptul că în stare uscată solul nu este bun conducător de electricitate, între electrozi se pune la suprafaţă un strat de foiţe de grafit şi sticlă fritată (desen 1). Acest strat are rolul de a demara şi activa reacţia termică din sol. Zona contaminată este supusă unor temperaturi de cca.2000^{0}C, datorate efectului termic al curentului electric.

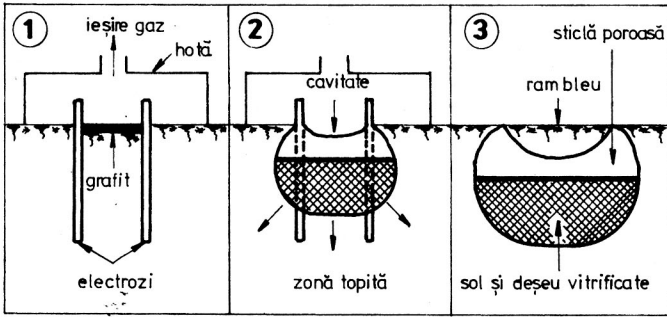


Fig. 5.5.4. Vitrificarea in situ a solului contaminat

La astfel de temperaturi, solul, format preponderent din aluminosilicaţi, intră în fuziune, transformându-se într-o sticlă silicatică în care toţi compuşii prezenţi sunt topiţi sau vaporizaţi.

Pe măsură ce zona topită se extinde, ea încorporează elementele nevolatile, în timp ce produşii organici sunt distruşi prin piroliză. Deasupra zonei în curs de decontaminare se instalează un capac ermetic, prevăzut cu o gură de aspiraţie a gazelor rezultate în timpul reacţiei termice (desen 1 şi 2). Aceste gaze sunt tratate separat, funcţie de specificul poluanţilor din componenţa lor. După terminarea reacţiei chimice şi după răcirea materialului topit, acesta se află într-o stare stabilă fiind inert din punct de vedere chimic şi lipsit de elemente lixiviabile. El este foarte asemănător, din punct de vedre al stabilităţii, cu un granit (desen 3). Deocamdată acest procedeu de decontaminare in situ a solurilor poluate este aplicat numai în fază laborator şi pilot [25, 37].

Avantajele conferite de aplicarea in situ a procedeului de vitrificare sunt serios contrabalansate de câteva inconveniente marcante:

- transformarea solului într-o rocă sterilă, impermeabilă, fără valoare, agricolă;
- riscul provocării unei migrări a poluanţilor în afara zonei contaminate, din cauza temperaturilor ridicate, utilizate în proces;
- costul ridicat al decontaminării, generat de necesitatea asigurării unui important potenţial energetic.

5.6. METODE BIOLOGICE

In cadrul metodelor biologice de decontaminare, se diferenţiază trei categorii distincte: metode de biodegradare, metode de biolixiviere şi metode de bioacumulare. Deoarece biodegradarea deţine aria de aplicabilitate cea mai extinsă şi avantajele cele mai consistente, în continuare se va insistă preponderent asupra acestei categorii.

Metodele de biodecontaminare prin biodegradare se bazează pe prezența în mediul subteran a unor microorganisme capabile să degradeze cea mai mare parte a poluanților organici carbonatați și o bună parte din poluanții anorganici.

Biodegradarea este un fenomen natural, deoarece solul, subsolul și apa subterană, reprezintă mediul normal de viață pentru multe microorganisme (bacterii, ciuperci), ce exercită o acțiune biodegradantă asupra poluanților organici. Dintre acestea, predominante sunt bacteriile: Pseudomonas, Bacillus, Arthrobacter și Flovorbacterium, precum și fungidele: Trichoderma, Penicillium și Asperigillus. Un gram de sol normal conține $10^6 \div 10^8$ microorganisme, în timp ce într-un mililitru de apă subterană nepoluată se găsesc cca. 10^4 microorganisme.

Dezvoltarea acestor microorganisme, adică dezvoltarea biomasei celulare, se realizează printr-un consum de energie și de elemente vitale. Principala sursă de energie se obține în urma reacției de oxidare a carbonului. Această reacție mai pune în joc, în afară de carbon, un oxidant precum și substanțe nutritive numite nutrimente (azot, fosfor, substanțe organice) care participă la sinteza proteică. In condiții oxidante - numite și aerobe - rolul de oxidant este deținut de oxigen, iar în condiții reducătoare - numite și anaerobe - acest rol este deținut de nitrați, sulfați, metan etc. Reacția este de tip redox, ceea ce înseamnă că atomii de carbon pierd electroni în profitul unui oxidant.

Procesul de biodegradare se dezvoltă după o reacție în lanț, în care compușii carbonici sunt transformați prin degradare succesivă în molecule din ce în ce mai puțin complexe, până la obținerea unor subproduse simple, care sunt apa și bioxidul de carbon (fig. 5.6.1). Produsele obținute prin biotransformare sunt numite metaboliți.

Funcție de nevoile lor de alimentare, microorganismele pot fi:

$\Rightarrow$ heterotrofe, care pentru a se dezvolta au nevoie de substanțe organice de tipul hidrocarburilor, și care reprezintă grupa principală folosită în depoluare;

$\Rightarrow$ autotrofe, care utilizează pentru a se dezvolta CO sau CO_2 și compușii organici reduși.

Decontaminarea pe cale biologică constă în stimularea fenomenelor naturale de dezvoltare a microorganismelor, în scopul accelerării procesului de metabolizare a poluanților. In cazul poluanților organici, de pildă, stimularea biodegradării se realizează efectiv prin adaos de nutrimente minerale (azot, fosfor) și organice, precum și printr-un aport suplimentar de oxigen, creat adesea prin aerarea mediului contaminat. In urma procesului de biodecontaminare, poluanții sunt complet distruși prin descompunerea lor în produse inofensive.

Biodegradarea s-a dovedit adecvată pentru următoarele grupe de poluanți:

- hidrocarburile petroliere, cum sunt motorina, combustibilul lichid ușor, benzina, petrolul lampant, uleiurile minerale, benzen, toluen, xilen etc.;
- deșeurile de la exploatarea țițeiului, nămolurile și reziduurile uleioase;
- produsele și reziduurile organice din industria chimică de bază (alcooli, acetonă, fenoli, aldehide și alți solvenți);
- compușii organici halogenați, incluzând solvenții alifatici (ex. tricloretilenă , cloroform) și aromatici (clorbenzen), dar și policlorobifenilii;
- compușii complecși de tipul hidrocarburilor aromatice policiclice și pesticidelor;
- nitrații și sulfații.

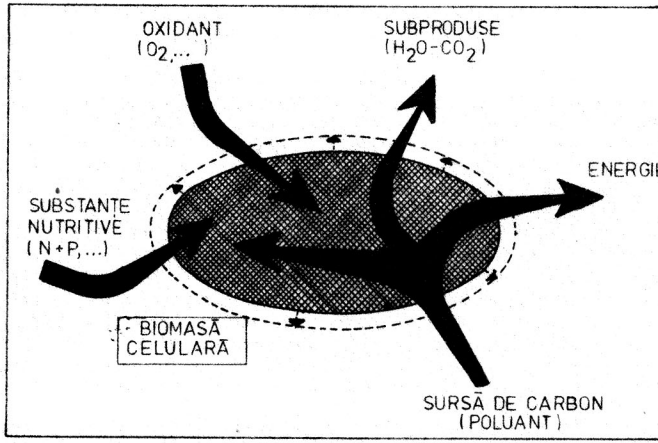


Fig. 5.6.1. Principiul general al metodelor biologice de depoluare

În afară de această ultimă grupă, aplicarea biodegradării pentru compușii anorganici este restrânsă, aflându-se în fază experimentală. În cazul metalelor grele se aplică biolixivierea, pentru extracția biologică a metalelor grele din mediul contaminat, și bioacumularea, pentru imobilizarea poluanților în mediul contaminat. Aceste procedee nu presupun biodegradarea poluanților, ci doar blocarea efectului poluant sau concentrarea poluanților prin separare. Indiferent de tipul poluanților, metodele de decontaminare biologică trebuie să răspundă la două deziderate majore:

- produsele adăugate ca stimulatori în procesul de biodegradare trebuie să fie puse în contact intim cu mediul poluat;
- dezvoltarea biomasei și transformarea compușilor poluanți trebuie urmărite cu rigurozitate, luându-se în considerare și subprodusele rezultate în urma aplicării procesului de decontaminare.

Eficiența metodelor biologice de decontaminare depinde de numeroși factori, de care trebuie să se țină seama, deoarece nu există un procedeu standard care să garanteze succesul în orice condiții. În general, se recomandă executarea unor teste biologice de decontaminare în fază laborator sau pilot (fig. 5.6.2), urmate de o succintă evaluare a costurilor de decontaminare. Procedând astfel, decizia privind aplicarea biodecontaminării în cazuri concrete, va fi lipsită de riscuri majore. Cei mai importanți factori de influență în procesul de biodecontaminare a solurilor și a apelor subterane sunt:

- biodegradabilitatea poluanților,
- tipul microorganismelor utilizate,
- alegerea oxidantului și a substanțelor nutritive,
- caracteristicile mediului supus depoluării.

Biodegradabilitatea poluanților se exprimă prin aptitudinea acestora de a se degrada sub acțiunea microorganismelor. În tabelul 2.3.1 este dată biodegradabilitatea principalilor compuși organici, care poluează solul și apele subterane. Luate izolat, foarte multe produse organice pot fi considerate biodegradabile; în amestec însă, aptitudinea de biodegradare a compușilor organici este adesea diminuată prin fenomene de inhibare. De exemplu, prezența pesticidelor și a metalelor grele într-un sol contaminat predominant cu hidrocarburi, se dovedește nefastă pentru procesul de biodegradare globală a poluanților.

Unii poluanți recunoscuți pentru rezistența lor la biodegradare în condiții aerobe devin biodegradabili în condiții anaerobe . Din această categorie fac parte numeroși solvenți clorați, care nu pot fi degradați direct în condiții aerobice decât după o primă etapă de declorurare anaerobică.

Concentrația și modul de repartiție a poluanților în mediul contaminat, au de asemenea o importanță majoră în asigurarea biodegradabilității. În toate cazurile, biodegradarea este performantă numai în limitele anumitor concentrații de poluanți. Dacă se depășește o anumită limită a concentrației de poluant în mediu, microorganismele pot rămâne la periferia zonei contaminate, sau pot fi distruse ca urmare a toxicității ridicate a poluantului.

Tipul microorganismelor utilizate ocupă al doilea loc ca importanță în rândul factorilor de influență a proceselor de biodecontaminare a solurilor și apelor subterane.

Deși sunt cunoscute exemple de decontaminare cu utilizarea unei game largi de microorganisme (bacterii, ciuperci, levuri, alge etc.), bacteriile ocupă locul dominant în aceste procese. Microflora autohtonă a zonei poluate poate constitui de cele mai multe ori baza de microorganisme necesare în decontaminare.

Aportul suplimentar de microorganisme în mediul contaminat se dovedește benefic în următoarele situații:

⇒ la începutul procesului de biodegradare, când se urmărește o demarare accelerată a acestuia, înainte ca microorganismele autohtone să ajungă la un stadiu important de dezvoltare;

⇒ pentru producerea agenților tensioactivi, necesari intensificării procesului de biodegradare a poluanților cu solubilitate redusă;

⇒ pentru biodegradarea poluanților persistenți.

În cazul biodegradării hidrocarburilor petroliere, se profită de speciile naturale existente în sol, de tipul Arthrobacter, Achromobacter, Novocardia, Pseudomonas, Flavobacterium etc. Pentru biolixivierea metalelor grele sunt utilizate în mod curent speciile Thiobacillus, Leptospirillum sau Sulfolobus. Acestea sunt rezistente la concentrațiile de metale grele, putând să lucreze în condiții foarte acide, datorate oxidării compușilor de fier și a sulfurilor. Astfel, ele reușesc să elibereze ionii metalici, care prin lixiviere sunt eliminați din mediul poluat. Microorganismele prezente în solul contaminat sunt examinate minuțios prin teste de laborator în vederea elucidării posibilităților de decontaminare fără un aport suplimentar de microorganisme alohtone. Dacă totuși se dovedește că microorganismele autohtone nu fac față biodegradării, se poate apela la microorganisme "specializate", care sunt dezvoltate pe un suport mineral (zeoliți, carbonați, materiale compozite) și apoi amestecate cu mediul contaminat.

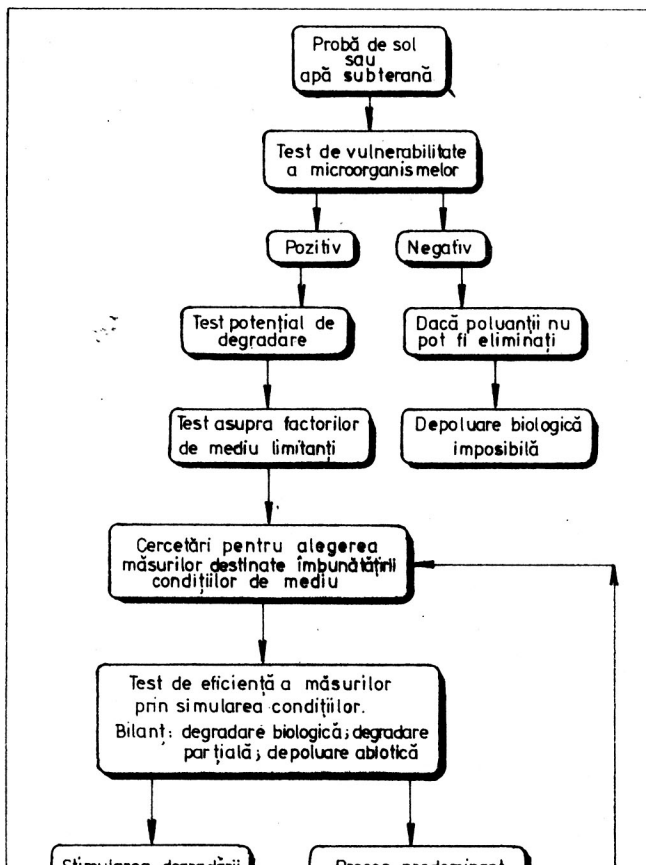


Fig. 5.6.2. Cercetări preliminare unei depoluări biologice

Alegerea oxidantului şi a substanţelor nutritive reprezintă întotdeauna un punct cheie în fezabilitatea unei operaţii de biodecontaminare.

Aportul de oxigen (O_2) sau de compuşi oxigenaţi în sol sau în apă, accelerează procesul de biodegradare a poluanţilor organici, conform reacţiei:

O_2 (gazos) + 4 H^+ + 4 e^- ⇒ 2 H_2O

Administrarea oxigenului în mediul contaminat, sub formă de aer atmosferic, oxigen pur (O_2), ozon (O_3), apă oxigenată şi trioxid de azot (NO_3) prezintă avantaje şi dezavantaje, care se repercutează direct sau indirect asupra procesului de biodegradare (tabelul 5.6.1).

Tabelul 5.6.1 Avantajele şi dezavantajele principalilor oxidanţi

Tipul oxidantului	Avantaje	Dezavantaje
O_2	• Nu are efecte toxice asupra organismelor	• Solubilitate redusă în apă; • Rază limitată de acţiune; • Condiţii speciale de utilizare.
H_2O_2	• Decolmatează porii închişi de bacterii; • Oxidează substanţele organice, dând naştere la produse uşor degradabile.	• Este un produs toxic pentru organisme, la concentraţii mai mari de 100 ppm; • Rază limitată de acţiune; • Cost ridicat.
NO_3	• Nu prezintă limite de degradare funcţie de solubilitatea în apă; • Permite degradarea anaerobă.	• Concentraţia tolerată de organisme: 50 mg/l; • Utilizabil pentru o gamă restrânsă de poluanţi; • Există posibilitatea formării NO_2.

In urma introducerii oxigenului şi a compuşilor oxigenaţi într-un mediu reducător, sunt create condiţiile oxidării metalelor (de exemplu trecerea Fe^{2+} în Fe^{3+}) şi floculării hidroxizilor. De aceea, trebuie să se ţină seama nu numai de efectul de accelerare a proceselor biologice, ci şi de potenţialul de transformare a metalelor din mediul contaminat.

In ceea ce priveşte nutrimentele minerale, alegerea este mai puţin complexă, deoarece este recunoscut faptul că formele de fosfor şi de azot cele mai asimilabile de către microorganisme sunt ortofosfaţii şi amoniacul. Pentru azot, principalele surse sunt sărurile de amoniu, cum ar fi $(NH_4)_3PO_4$, ureea $[CO(NH_2)_2]$ sau nitraţii. De fiecare dată este recomandabil să se evalueze nevoile de substanţe nutritive minerale ale mediului contaminat, precum şi forma cationică sau anionică sub care acestea trebuie administrate. In general, în procesele de decontaminare biologică, proporţia stabilită între carbon, azot şi fosfor este de 100:10:1.

Nutrimentele organice cele mai utilizate în procesele de biodecontaminare sunt metanul, propanul şi melasa. In afara acestora, pentru biodecontaminarea solurilor se mai utilizează şi materiale organice inerte, cum ar fi scoarţa şi paiele. Agenţii tensioactivi reprezintă o altă grupă de substanţe organice utilizate în scopul creşterii solubilităţii poluanţilor cu solubilitate redusă.

Caracteristicile mediului supus depoluării sunt reprezentate în principal de pH, temperatură, umiditate, parametri fizici ai mediului tratat etc. In cazul aplicațiilor de decontaminare pe sit, caracteristicile mediului pot fi controlate și ajustate în vederea integrării lor într-un interval valoric optim. In situ însă, acest deziderat este dificil de transformat în realitate. In toate cazurile, dacă se depășesc anumite limite ale parametrilor ce definesc condițiile de mediu, se poate ajunge în situația nedorită de încetinire sau de stopare a activității microorganismelor.

pH-ul mediului tratat trebuie să se înscrie de obicei între 5.5 și 8.5. In general, ciupercile acceptă condiții de pH mai drastice decât bacteriile. Totuși, bacteriile sulforeducătoare, care intervin în procesele de biolixiviere și bioacumulare a metalelor grele, acționează la un pH scăzut, de 2÷3. Exemplificativ, în figura 5.6.3 este dată relația dintre pH și biodegradarea diclormetanului pentru patru tipuri de bacterii din specia Hyphomicrobium care se dezvoltă într-un acvifer [3].

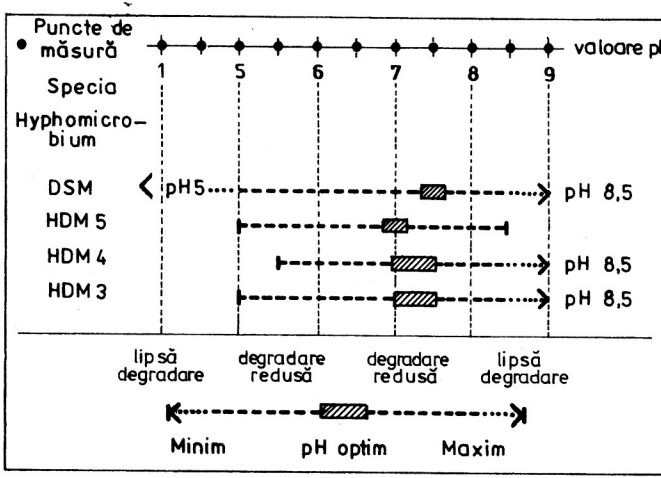


Fig. 5.6.3 Dependența biodegradării diclormetanului de valoarea pH-ului

Temperatura mediului contaminat poate, de asemenea, să influențeze într-o măsură semnificativă activitatea microorganismelor. In cazul operațiilor de decontaminare in situ, procesul de degradare biologică a poluanților este mult încetinit sau chiar stopat în timpul iernii, când temperatura scade sub 0^0C. Intervalele de temperatură considerate adecvate pentru biodegradare sunt cuprinse între limite foarte largi (5-80^{0}C), fiind dependente în principal de tipul microorganismelor. Din acest punct de vedere, bacteriile pot fi încadrate în trei grupe distincte:

- bacterii termofile, care se dezvoltă la o temperatură mai mare de 45^0C;
- bacterii mezofile, care se dezvoltă între 20 şi 45^0C;
- bacterii criofile, care se dezvoltă între 5 şi 20^0C [3].

In practica biodecontaminării, temperaturile uzuale sunt cuprinse între 15-45^0C [25].

Revenind la datele iniţiale ale exemplului prezentat anterior, privind condiţiile de dezvoltare ale bacteriilor din specia Hyphomicrobium într-un acvifer poluat cu diclormetan, în figura 5.6.4 este redată influenţa temperaturii asupra dezvoltării acestei specii [3].

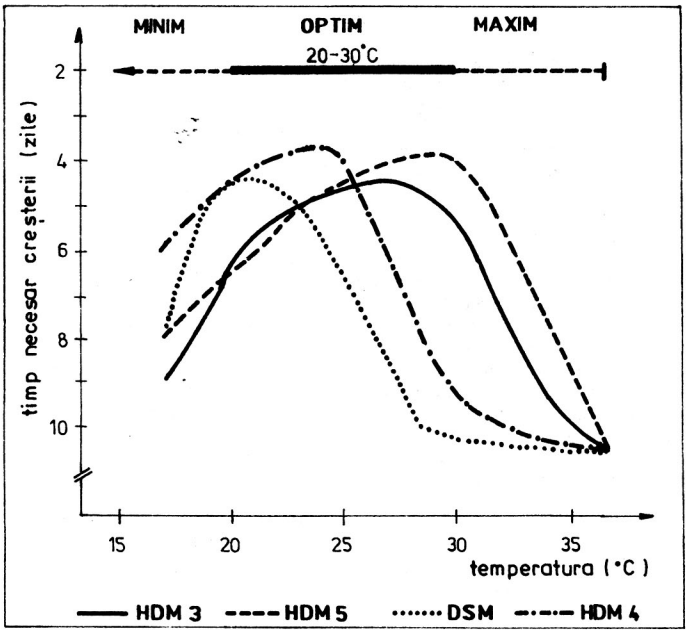


Fig. 5.6.4 Relaţia dintre temperatură şi viteza de dezvoltare a bacteriilor din specia Hyphomicrobium [3]

In graficul figurii se pot distinge trei zone de temperatură:
⇒ o zonă unde temperatura este minimă, iar procesul biologic este foarte lent;
⇒ o zonă de temperatură optimă, în care procesul biologic se derulează cu viteză mare;
⇒ o zonă de temperatură în care microorganismele sunt încă tolerate, înainte de a fi inactive din cauza temperaturilor prea ridicate.

Umiditatea, sau conţinutul de apă în materialul tratat, poate fi un factor important pentru dezvoltarea microorganismelor. Apa transportă nutrimentele spre celule, favorizează cataliza enzimelor şi menţine presiunea osmotică a celulei. Un microorganism care se dezvoltă într-un mediu sărac în apă, cheltuieşte o bună parte din energia sa pentru extracţia apei necesare. Sub o anumită umiditate, activitatea microbiană încetează, iar microorganismele mor. In general, se consideră că umiditatea unui material este propice dezvoltării microorganismelor dacă se înscrie în intervalul 25÷85 %.

Parametrii fizici ai solului şi acviferului sunt de asemenea determinanţi pentru biodecontaminarea in situ. Este vorba în primul rând de permeabilitatea şi omogenitatea mediului supus tratării, precum şi de dimensiunile solului, subsolului şi acviferului.

Din această gamă de parametri, permeabilitatea deţine cea mai mare importanţă. Intr-adevăr, dacă mediul contaminat nu este suficient de permeabil (fapt datorat în speţă argilelor şi aleuritelor), circulaţia fluidelor purtătoare de nutrimente şi oxidanţi este mult îngreunată, uneori chiar imposibilă. Astfel, gradul de oxigenare a mediului se diminuează drastic, bacteriile nu mai pot fi alimentate şi stimulate corespunzător, ajungându-se în final la randamente reduse de biodegradare şi la o încetinire a procesului. In mod obişnuit, se consideră că mediile caracterizate prin coeficienţi de permeabilitate mai mici de 10^{-6} nu se pretează la o decontaminare pe cale biologică.

Dacă mediul subteran destinat tratării biologice este eterogen, fiind format din strate geologice foarte diferite (pietriş, nisip, argile) sau din lentile de sedimente cu permeabilitate redusă, procesul biologic de degradare a poluanţilor are tendinţa de dezvoltare preferenţială, lăsând intacte cuiburile de poluanţi adăpostite de neuniformităţi.

Grosimea zonei nesaturate, respectiv profunzimea la care se află acviferul, poate de asemenea să influenţeze performanţele procesului de biodecontaminare. In cazul în care acviferul se află la o adâncime mare faţă de suprafaţă (la peste 20 m), zona nesaturată are tendinţa de a nu se oxigena corect, fiind în acelaşi timp dificilă asigurarea unei distribuţii omogene a nutrimentelor în sol. Dacă acviferul se află la adâncimi mici (de până la 2-3 m), oxigenarea şi percolarea se pot realiza în condiţii de eficienţă.

Din multitudinea metodelor biologice utilizate în decontaminarea solurilor şi apelor poluate, sunt prezentate în continuare bioreactorul, biodegradarea în vrac, biodegradarea in situ, bioventingul şi biospargingul, biolixivierea, bioacumularea şi metoda zonelor umede.

5.6.1. Bioreactorul

Principiul bioreactorului constă în biodecontaminarea pe sit a solului, apei şi aerului în instalaţii speciale formate din reactoare biologice (cuve închise, bazine, coloane etc.). Metoda este, deci, aptă pentru depoluarea solului excavat (diluat cu apă, sub formă de nămol), a apei pompate din acvifer, precum şi a fazei gazoase în biofiltre. Indiferent de mediul tratat, principiul este acelaşi, diferite fiind doar echipamentele de biodegradare.

Tratarea solului în bioreactor (fig. 5.6.5) necesită o preparare mecanică adecvată înaintea demarării procesului biologic de degradare a poluanților. Unitatea de preparare include operațiile de omogenizare, mărunțire și clasare volumetrică. După o primă pregătire a solului poluat în unitatea de preparare, acesta este amestecat cu apă într-un delaior care asigură obținerea unei pulpe sau a unui nămol în care partea solidă reprezintă cca. 30 %. Pulpa obținută prin delaiere este pompată într-un sistem de bioreactoare conexionate în serie. Construcția bioreactoarelor se poate prezenta în variante multiple, de obicei materializate prin rezervoare cu agitator, care trebuie să asigure următoarele condiții de lucru:

- ✓ amestecul corect al nutrimentelor și bacteriilor cu solul contaminat;
- ✓ aerarea intensă a pulpei pentru a stimula dezvoltarea biomasei;
- ✓ asigurarea unui timp optim de bioreacție;
- ✓ evacuarea adecvată a pulpei depoluate și a gazelor rezultate în urma degradării poluanților.

La nivelul primului reactor sunt dozate substanțele nutritive și uneori bacteriile suplimentare. Dozarea nutrimentelor se face funcție de cantitatea totală de poluant prezent în sol, astfel încât să se asigure un raport optim între carbon, fosfor și azot. Cât privește adaosul de bacterii, acesta se face numai dacă este cazul. In bioreactoare se realizează o condiționare energică a nutrimentelor cu solul poluat, aflat în suspensie apoasă, precum și o aerare intensă printr-un dispozitiv situat la fundul bioreactorului. Aerul, încărcat eventual cu substanțe volatile poluante, este recuperat la partea superioară a bioreactorului fiind dirijat la o unitate de epurare a gazelor (de exemplu, biofiltrul), înainte de a fi evacuat în atmosferă. Pentru asigurarea unor condiții optime de degradare a poluanților, în bioreactoare se pot ajusta cu ușurință pH-ul, temperatura, diluția și timpul de bioreacție. De obicei, biodegradarea poluanților se face în trepte succesive utilizând un număr adecvat de bioreactoare aranjate în serie. Pulpa care conține solul poluat trece dintr-un bioreactor în altul printr-un sistem de conducte de legătură. In evacuarea ultimului bioreactor se obține pulpa decontaminată care este supusă în continuare operației de separare lichid/solid. Solul eliberat de apă se poate redepune în golul excavat, iar apa rezultată din operație, caracterizată printr-un conținut ridicat de microorganisme, este refolosită la delaierea solului poluat. In acest fel se reduce timpul de aclimatizare a microorganismelor, precum și timpul de bioreacție. Metoda bioreactorului se recomandă în special în cazul decontaminării solurilor și deșeurilor cu conținuturi ridicate de poluanți organici (motorină, combustibil lichid ușor, hidrocarburi aromatice policiclice, fenoli etc.)

Un exemplu edificator privind rezultatele tehnice ale aplicării bioreactorului este dat în tabelul 5.6.2.

Tabelul 5.6.2. Rezultatele decontaminării unui sol în bioreactoare [54]

Poluant	Concentrația inițială [mg/kg]	Gradul de depoluare [%]	Timpul de tratare [zile]
Compuși organici volatili	500	99	10
Fenantren (HAP)	46	58	10
Carbon organic (total)	159000	27	10

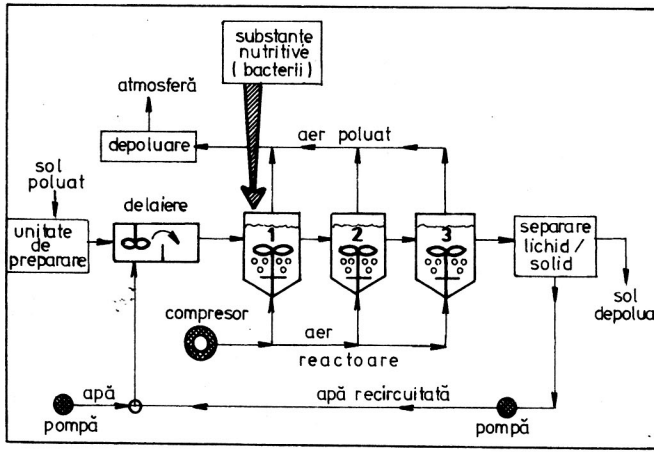


Fig. 5.6.5. Decontaminarea solului în bioreactoare

Tratarea apei poluate în bioreactoare coloană este ilustrată în figura 5.6.6.

Înainte de a fi introdusă în primul bioreactor - coloană, apa poluată cu substanţe organice este tratată cu fosfor şi azot, precum şi cu reactivi de ajustare a pH-ului, astfel încât valorile acestuia să se încadreze în intervalul 6÷7.5.

In mod obişnuit, pentru depoluarea apei se folosesc mai multe bioreactoare - coloană racordate în serie. In interiorul reactorului - coloană, apa poluată străbate un traseu sinusoidal, jalonat de şicane, fiind pusă în contact cu un material inert, format din spumă de polietilenă sau de PVC. Rolul acestui material este de a asigura suportul solid, necesar bacteriilor alese pentru biodegradarea poluanţilor din apă.

Timpul de rezidenţă a apei poluate în bioreactoarele - coloană se stabileşte funcţie de cantitatea de poluanţi supuşi degradării. Parametrii ajustabili pentru obţinerea unui timp optim de rezidenţă sunt debitul de apă poluată din alimentare (câţiva m^3/h) şi înălţimea coloanei (câţiva metri). Aerarea se face şi în acest caz pe la fundul bioreactoarelor – coloană, iar gazele captate la partea superioară sunt supuse, dacă este cazul, unei operaţii de depoluare prin adsorbţie pe cărbune activ sau prin biofiltrare. După degradarea poluanţilor, apa din evacuarea ultimului bioreactor - coloană este în continuare tratată prin decantare şi filtrare, înainte de a fi evacuată în emisar.

In afara bioreactoarelor - coloană, în practica biodegradării poluanţilor din apele poluate, se utilizează şi bioreactoarele clasice, prezentate în cazul depoluării solului.

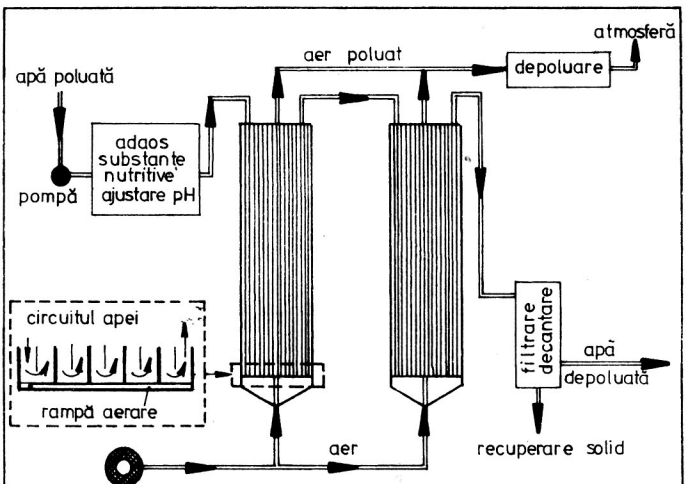


Fig. 5.6.6. Decontaminarea apei în bioreactoare - coloană

Procedeul prevede injecția apei poluate într-o cuvă deschisă sau închisă, unde este amestecată cu o pudră - suport (zeoliți, calcare...), pe care sunt fixate bacteriile destinate biodegradării poluanților din apă. In cuva - bioreactor se asigură o agitare adecvată pe toată durata necesară biodegradării poluanților. După terminarea bioreacției, apa este evacuată din cuva - bioreactor, fiind în continuare separată de biomasă, decantată și filtrată.Toate procedeele de decontaminare a solului și apei bazate pe bioreactor se dovedesc performante. Environmental Protection Agency (SUA) menționează că pentru biodegradarea pentaclorfenolului (utilizat pentru tratarea lemnului), prezent în sol în concentrații de câteva sute de mg/kg, s-au înregistrat randamente de biodegradare de peste 90 %. In cazul hidrocarburilor aromatice policiclice, randamentul de biodegradare scade până la 85÷87 %.In afară de randamentele relativ ridicate de degradare, aplicarea bioreactorului pentru decontaminarea solului și apei, se dovedește avantajoasă din următoarele considerente:

- se asigură condiții optime de desfășurare și conducere a procesului de biodegradare (pH, temperatură, umiditate, adaos de nutrimente, timp de bioreacție...);
- amestecul dintre mediul contaminat și microorganisme, pe de o parte, și nutrimente pe de altă parte, precum și aerarea mediului de bioreacție, se pot realiza cu ușurință;
- mircoorganismele utilizate în proces se pot recircuita în amontele fluxului tehnologic de decontaminare, fapt ce generează importante economii materiale.

Inconvenientele bioreactorului în cazul decontaminării solului şi apei subterane, sunt legate de specificul aplicării metodei pe sit (excavarea şi prepararea solului, pomparea apei subterane ...).

Tratarea gazelor poluate, conform principiului bioreactorului, se numeşte biofiltrare şi se realizează în filtre biologice. Un filtru biologic poate fi format din compost (mediu ideal pentru dezvoltarea bacteriilor) sau din turbă. Instalarea filtrului se poate face "în pat" sau "în pachet". Această ultimă variantă este ilustrată schematic în figura 5.6.7.

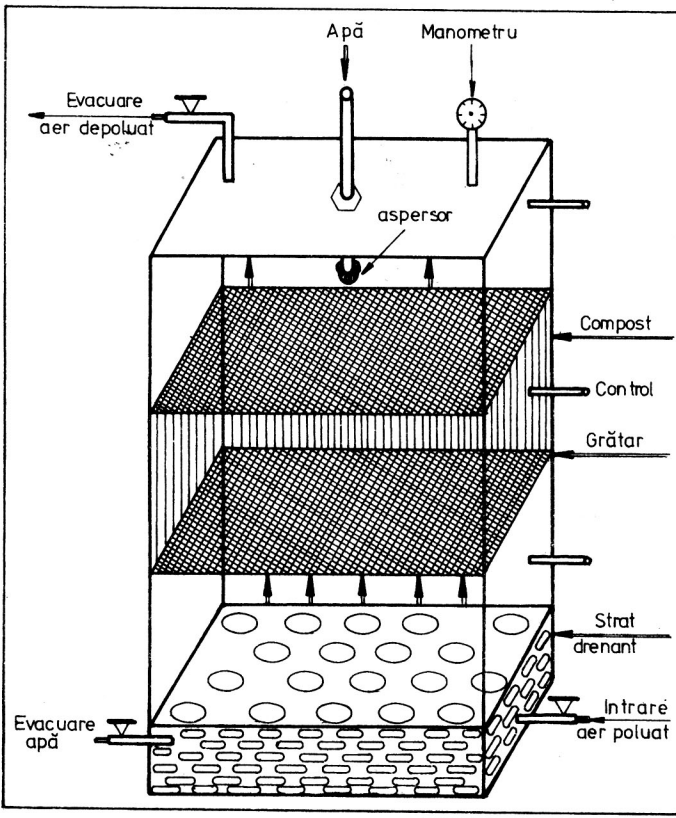


Fig. 5.6.7. Decontaminarea gazului în biofiltru "pachet"

Biofiltrul "pachet" este format dintr-o cuvă închisă, în interiorul căreia se află ca element de bază un strat de compost amplasat între două grătare. Aerul încărcat cu poluanți este injectat (cu presiune scăzută) la partea inferioară a biofiltrului. Pentru a favoriza o repartiție uniformă a gazelor poluate în stratul de compost, cuva este prevăzută la partea inferioară cu un strat de pietriș sau material plastic de granulație grosieră. Contactul intim al gazelor poluate cu compostul, asigură o degradare adecvată a poluanților organici de către microorganismele prezente în compost. După traversarea compostului, aerul eliberat de poluanți este recuperat la partea superioară a cuvei. Un robinet instalat la fundul cuvei permite evacuarea apei de condensare, precum și a excesului de apă datorat umectării compostului prin aspersiune.

Funcție de concentrația în poluanți a gazelor tratate și funcție de parametrii calitativi scontați pentru aerul depoluat, fluxul de decontaminare poate fi constituit din unul sau mai multe biofiltre montate în serie. De obicei, înainte de a fi introduse în biofiltru, gazele poluate sunt umectate prin barbotare în apă, asigurându-se o umiditate relativă de 80÷90 %. Pentru a răspunde cerințelor de biodegradare a poluanților, compostul trebuie să aibă o umiditate de 50÷70 %, o porozitate cuprinsă între 80 și 90 %, un pH de 7÷8 % și o temperatură de 15÷45^{0}C.

Randamentul biofiltrului depinde de grosimea stratului de compost și bineînțeles de viteza fluxului de gaze injectat. În condiții bune de exploatare, se obțin randamente de biodegradare a poluanților de până la 90 %.

5.6.2. Biodegradarea în vrac

Biodegradarea în vrac reunește ca principiu mai multe metode de biodecontaminare, cele mai importante fiind compostarea, metoda "land farming" și metoda "biopile". Aceste metode sunt destinate în exclusivitate materialelor solide, fiind de cele mai multe ori utilizate pentru decontaminarea pe sit a solurilor poluate cu produse organice.

Principiul de bază al biodegradării în vrac constă în excavarea solului poluat și dispunerea acestuia în vecinătatea locului de excavare, în condiții tehnice care favorizează biodegradarea aerobică naturală. Principalele condiții menite să asigure accelerarea procesului de degradare sunt aerarea, umiditatea și aportul de nutrimente. Sursa de microorganisme provine în mod obișnuit din flora bacteriană prezentă în sol, dar există și situații în care se procedează la un adaos suplimentar de microorganisme din exterior.

Compostarea (fig.5.6.8) este cea mai veche și cea mai simplă tehnică de biodegradare în vrac a solurilor contaminate.

Pentru aplicarea acestei metode, solul contaminat este excavat și amestecat cu materiale organice grosiere (paie, resturi de scoarță, gunoi de grajd...) care îndeplinesc un rol nutritiv și în plus favorizează aerarea. Materialul rezultat prin amestec este depus pe solul din vecinătate în grămezi regulate, care au o circumferință de câțiva metri și o înălțime de cca. un metru. În cazul unei clime temperate umede, condițiile naturale pot fi suficiente pentru asigurarea unei umidități adecvate a solului depus în grămezi. La nevoie, umiditatea poate fi crescută prin adaos de apă în alimentarea amestecătorului, sau prin aspersarea grămezilor.

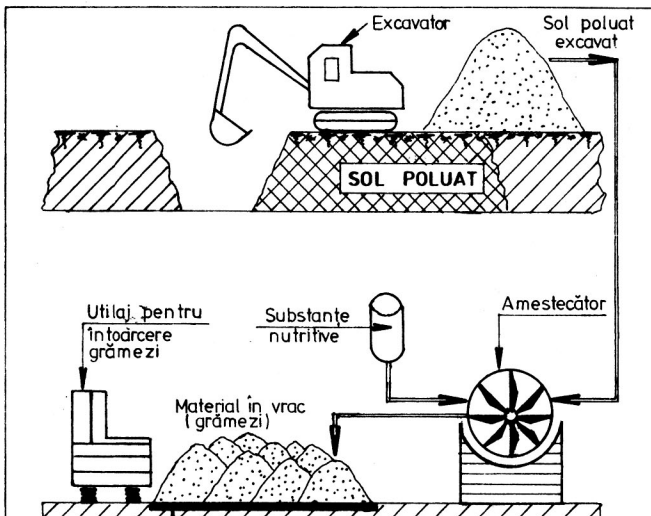


Fig. 5.6.8. Schema compostării

Pentru accelerarea procesului de biodegradare a poluanților, se procedează la intensificarea aerării solului prin întoarcerea periodică a grămezilor cu un utilaj mecanizat.

Metoda "land farming", al cărei nume este împrumutat din literatura tehnică anglo-saxonă, constă în tratarea solului contaminat prin executarea unor lucrări cu specific agricol. In figura 5.6.9 este redată schema de principiu a acestei metode, care impune parcurgerea unui şir de operaţii laborioase.

După excavare, solul poluat este depus pe o suprafaţă plană întinsă, într-un strat cu grosimi de câţiva centimetri, astfel încât să poată fi lucrat cu utilaje agricole. In vederea eliminării riscului de migrare a poluanţilor din solul contaminat în solul suport, dispunerea solului poluat se face de obicei pe suprafeţe impermeabile, situate în zone preurbane sau industriale. In continuare, se procedează la tratarea solului cu îngrăşăminte sau cu gunoi de grajd, operaţie urmată de amestecul acestora cu solul contaminat. Aportul de fertilizanţi ameliorează echilibrul nutrimente - sursă de carbon (poluanţi), iar în cazul gunoiului de grajd, creşte cantitatea de microorganisme disponibile.

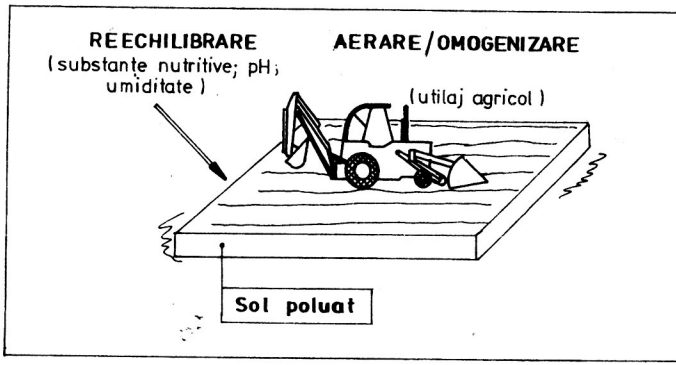


Fig. 5.6.9. Schema metodei "land farming"

La intervale regulate, solul contaminat este săpat şi întors, în vederea aerării şi omogenizării. In timpul lucrărilor se pot administra din nou fertilizanţi pentru completarea cantităţilor iniţiale, sau se pot însămânţa leguminoase. Rolul plantelor leguminoase în acest context, este fixarea azotului din atmosferă, fapt ce le conferă calitatea de "îngrăşământ verde".

Atât degradarea poluanţilor, cât şi condiţiile de desfăşurare a procesului de biodecontaminare (umiditatea, temperatura, conţinutul de nutrimente ...) sunt sistematic controlate prin probări şi analize de laborator.

In tabelul 5.6.3. sunt date exemplificativ rezultatele obţinute în urma biodegradării unor poluanţi organici prin metoda compostării şi prin metoda "land farming" [54].

Tabelul 5.6.3. Performanţele biodecontaminării solului prin compostare şi "land farming" [54]

Nr. crt.	Metode şi poluanţi	Concentraţii iniţiale în poluanţi [mg/kg]	Randamentul biodegradării [%]	Durata tratării [zile]
A	**Compostare**			
1	Ulei	25000	60	12
B	**"Land farming"**			
1	Ulei greu	20000	75	423
2	Ulei uşor	1500	74	150
3	Hidrocarburi	139000	90	240
4	Pentaclorfenol	100	80	140

Metodele de decontaminare prin compostare şi "land farming" sunt în special adaptate pentru biodegradarea hidrocarburilor cu volatilitate redusă

(combustibil lichid, motorină ...). In general, procesul de biodegradare a poluanților prin aceste metode durează câteva luni. Cele mai bune randamente se obțin în timpul verii, când temperatura ambiantă este ridicată. In timpul iernii, procesele biologice sunt mult diminuate ca intensitate, fiind complet stopate în caz de îngheț. Randamentul optim corespunde unei umidități constante, caz în care solul nu trebuie să fie nici prea uscat, nici prea umed.

Metoda "biopile" (fig.5.6.10) își trage de asemenea numele din literatura tehnică anglo-saxonă, fiind mai complexă și mai elaborată decât metoda "land farming". Ea se aplică în cazul biodecontaminării solurilor cu conținuturi relativ ridicate în substanțe volatile. Aplicabilitatea cea mai evidentă a acestei metode s-a înregistrat în țările unde legislația interzice depoluarea în aer liber (de exemplu Québec).

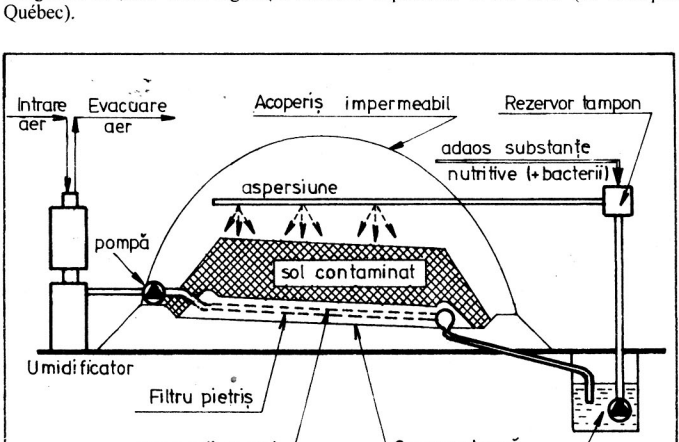


Fig. 5.6.10. Schema metodei "biopile"

Ca și în cazul celorlalte două metode prezentate anterior, metoda "biopile" presupune mai întâi excavarea solului poluat și depunerea lui în grămadă. Pentru a împiedica migrarea în mediul înconjurător a poluanților gazoși sau lichizi prezenți în solul contaminat, atât intrările cât și ieșirile fazelor gazoase și lichide, sunt riguros controlate. In mod practic acest lucru se realizează prin depunerea solului contaminat pe o suprafață impermeabilă, așezată ușor în pantă, și acoperirea grămezii de sol contaminat cu o membrană care reține gazele în interiorul incintei

"biopile". Grămada de sol poluat poate să aibă o lungime de câteva zeci de metri până la câteva sute de metri, o lățime de câțiva metri până la câteva zeci de metri și o înălțime de câțiva metri. Fețele grămezii sunt fasonate și taluzate cu grijă, pentru a evita desprinderea materialului din grămadă.

Aerarea grămezii de sol poluat se face cu ajutorul unui sistem de conducte perforate, instalate la baza grămezii, într-un strat permeabil, format din pietriș. Acest sistem permite distribuirea regulată și uniformă a aerului la întreg ansamblul grămezii. Deasupra grămezii, sub membrana impermeabilă, este instalat un dispozitiv de aspersiune (de tip agricol) pentru umectarea solului și eventual pentru administrarea nutrimentelor și a microorganismelor. In jurul grămezii (la baza acesteia) este prevăzută o rigolă, care are rolul de a colecta efluenții lichizi ce ies din grămadă. Datorită amplasamentului în pantă, acești efluenți sunt recuperați într-un bazin, de unde sunt repompați și administrați prin aspersiune deasupra grămezii.

Procesul de decontaminare, conform metodei "biopile", începe prin aspirarea și tratarea gazelor existente în grămada de sol poluat. In acest scop se realizează rețeaua și echipamentele sistemului de aerare. Astfel, gazele sunt aspirate de către o pompă de aer prin conductele perforate situate la baza grămezii. Aspirarea permite recuperarea avansată a substanțelor volatile prezente în solul poluat și tratarea acestora într-un biofiltru, înainte de a fi evacuate în atmosferă. Când se constată epuizarea substanțelor volatile din gazele aspirate, se oprește operația de aspirare și se demarează operația de aerare a grămezii, schimbând sensul de circulație a aerului prin pomparea acestuia din exterior spre interior. Aerarea grămezii de sol poluat determină o intensificare a procesului de biodegradare a poluanților, ca urmare a asigurării condițiilor prielnice de dezvoltare a microorganismelor. Debitul de aer aspirat este mult mai mare decât debitul de aer injectat la nivelul incintei "biopile".

Substanțele nutritive și microorganismele necesare procesului de decontaminare pot fi amestecate cu solul poluat și înainte ca aceasta să fie depus în grămadă. Completarea dozei de nutrimente și de microorganisme în timpul desfășurării procesului de decontaminare se poate face direct în bazinul de colectare a efluenților lichizi, provenienți din grămada de sol poluat.Exploatarea sistemului "biopile" necesită urmărirea continuă și reglarea adecvată a unor parametrii importanți: pH, temperatură, umiditate, conținutul în poluanți al gazelor evacuate în atmosferă etc. Periodic sunt prelevate probe de sol, care sunt supuse unor determinări legate de conținutul de nutrimente, poluanți și compuși intermediari.

Paul Lecomte [25] menționează două exemple de aplicare a metodei "biopile" pentru decontaminarea solurilor poluate cu produse organice. Primul caz se referă la decontaminarea unui sol poluat cu hidrocarburi aromatice policiclice, pornind de la o concentrație inițială de 80÷120 mg HAP/kg de sol poluat. După nouă luni de biodegradare a poluanților prin metoda "biopile", s-a ajuns la o concentrație finală de circa 20 mg HAP/kg sol poluat.

Cel de-al doilea exemplu prezintă rezultatele obținute în urma decontaminării unui sol poluat cu uleiuri minerale. Concentrația de poluanți în sol, după șapte luni de tratare prin metoda "biople" , a fost diminuată de la cca. 3000 mg ulei/kg de sol, la 80÷120 mg ulei/kg de sol.

Aceste rezultate demonstrează eficiența metodei "biopile" și adaptabilitatea ei la diverse condiții de poluare.

5.6.3. Biodegradarea in situ

Metodele de biodegradare in situ presupun aplicarea operațiilor de biodecontaminare direct în mediul afectat de poluare (sol, subsol, acvifer), fără a mai fi necesară o excavare a solului sau o pompare a apei. De obicei se urmărește depoluarea simultană a solului și a apei subterane. Tratarea biologică in situ este recomandabilă cu precădere în cazul unor extensii importante ale poluării, atât în profunzime, cât și lateral. De asemenea, ea se dovedește pertinentă pentru depoluarea solului, subsolului și acviferelor situate sub clădiri. De la început trebuie semnalat faptul că biodegradarea in situ este o metodă pretențioasă, care impune o stăpânire perfectă a procesului biologic și o cunoaștere exactă a sistemului hidrogeologic (permeabilitate, eterogenitate, grosimea acviferului, viteza apei subterane...) și a parametrilor chimici care caracterizează zona poluată (pH, conținut de anioni și de metale grele...). In practica biodegradării in situ există mai multe variante aplicative care au la bază același principiu: introducerea în sânul zonei contaminate a nutrimentelor și a oxigenului, în scopul creării unor condiții favorabile biodegradării poluanților organici. Procedeul clasic prevede injecția în subsol a apei, în care sunt dizolvate fosforul, azotul și oxigenul, fapt ce accelerează reacția aerobă destinată anihilării poluanților.

Cantitatea de nutrimente și oxigen, administrată în mediul subteran prin intermediul apei, este calculată funcție de cantitatea de carbon imobilizată în poluanți, precum și funcție de debitul și durata injecției.

Dacă poluarea afectează numai zona nesaturată, soluția care conține nutrimentele și oxigenul se administrează în sol prin aspersiune la suprafața acestuia. Frecvent, poluarea cu produse organice se extinde atât în zona nesaturată, cât și în zona saturată. In această situație pot fi aplicate două sisteme distincte de biodegradare in situ: sistemul pasiv și sistemul activ.

a) Sistemul pasiv (fig. 5.6.11), presupune administrarea soluției cu substanțe nutritive și oxigen atât prin aspersiune deasupra zonei contaminate, cât și prin puțuri sau foraje de injecție, instalate în amonte de zona contaminată. Dacă poluantul plutește la suprafața pânzei freatice, administrarea soluției nutritive se face preponderent prin aspersiune. Important este ca această soluție să ajungă rapid la poluant, iar contactul cu acesta să se facă pe o suprafață cât mai mare.

b) Sistemul activ (fig. 5.6.12), se bazează pe administrarea soluției cu nutrimente și oxigen prin puțuri sau foraje situate în amonte de zona contaminată, fiind prevăzut în plus cu puțuri sau foraje de pompare a apei, situate în aval de zona contaminată. Așadar, sistemul se bazează pe apa recircuitată, care înainte de a fi reinjectată în subsol este decontaminată într-o unitate specializată.

Utilizarea sistemului activ de biodegradare in situ permite obținerea unor randamente de depoluare mult mai bune decât în cazul aplicării sistemului pasiv. Efectele pozitive ale sistemului activ se datorează mișcării de convecție a apei în subsolul contaminat, fapt ce conduce la o stimulare pronunțată a biodegradării poluanților.

In majoritatea cazurilor de biodegradare in situ, se utilizează flora bacteriană autohtonă, specifică zonei contaminate. Uneori, pentru demararea rapidă a procesului de biodegradare, în mediul contaminat sunt introduse bacterii alohtone, selecționate în laborator.

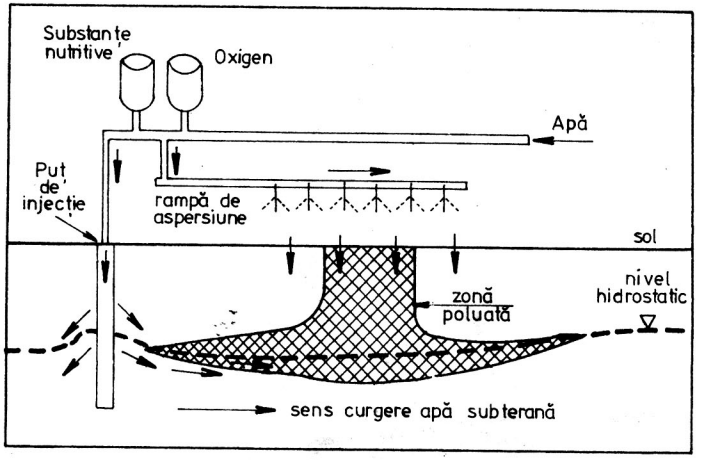


Fig. 5.6.11. Sistem pasiv de biodegradare in situ

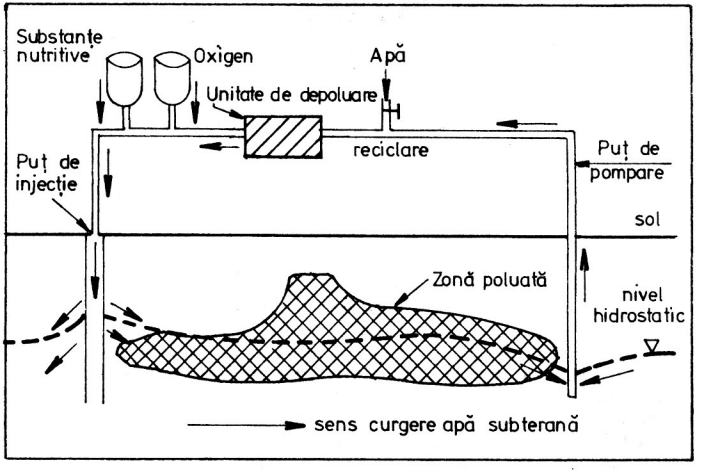


Fig. 5.6.12. Sistem activ de biodegradare in situ

BRGM Orléans (Franța) a aplicat biodegradarea in situ în cursul operațiunilor de decontaminare a sitului Port aux Pétroles din Strasbourg [25]. Instalația pilot de biodegradare in situ a fost amplasată într-o zonă poluată cu 65m^3 de motorină (fig. 5.6.13).

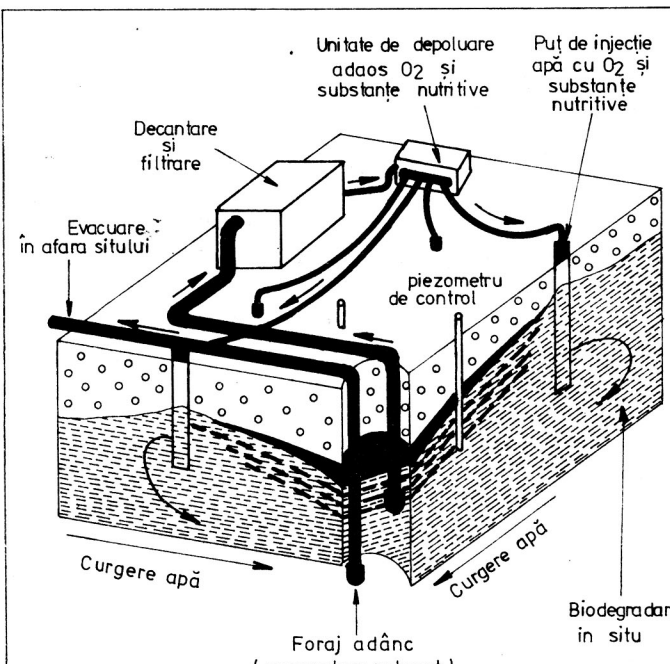


Fig. 5.6.13. Instalație pilot de biodegradare in situ, amplasată de BRGM Orléans la Port aux Pétroles (Franța)

Înainte de a începe operațiile propriu-zise de biodecontaminare, s-a procedat la pomparea selectivă a poluantului ce plutea la suprafața pânzei freatice. Astfel a fost recuperată circa 50 % din cantitatea totală de motorină deversată accidental. S-a trecut apoi la instalarea unui sistem activ de biodegradare in situ, constituit dintr-un puț central de pompare și 8 puțuri de injecție repartizate regulat în jurul puțului central, la o distanță de 10 m de acesta. La suprafața solului a fost instalată o stație de epurare a apei contaminate, precum și o unitate de dozare a

nutrimentelor şi a oxigenului. Apa astfel pregătită a fost trimisă la cele 8 puţuri de injecţie, asigurându-se închiderea unui circuit hidraulic cu rol activ în biodegradarea poluanţilor. Încercările de biodegradare in situ au durat 4 luni (din iulie până în octombrie 1990), la capătul cărora s-a putut constata o reducere cu 50÷90 % a concentraţiei de hidrocarburi în sol. Probele prelevate (înainte şi după depoluare) din forajele executate pe sit, evidenţiază dependenţa randamentelor de depoluare de locul de prelevare a probei şi de concentraţia iniţială în poluanţi (fig. 5.6.14).

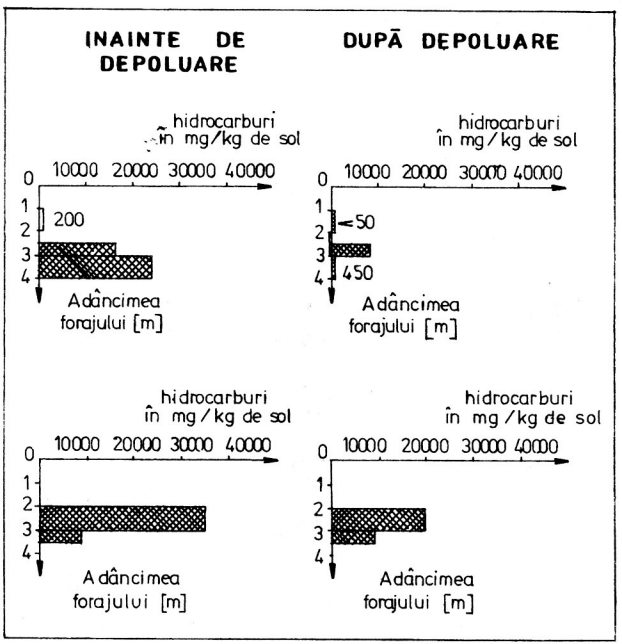


Fig. 5.6.14. Rezultatele obţinute prin aplicarea biodegradării in situ la Port aux Pétroles

Analiza cromatografică a probelor de sol a certificat dispariţia completă a fracţiilor liniare de alcani până la radicalul C_{22}. In corelaţie cu acest efect, s-a înregistrat o dezvoltare de 100÷1000 de ori a populaţiei bacteriene, precum şi o creştere a conţinutului de CO_2 în sol de la 4 % la 15 %. Bacteriile din specia Arthrobacter au reprezentat 90÷100 % din totalul bacteriilor active în mediul supus decontaminării. De asemenea, s-a constatat că pH-ul apei a scăzut de la 7 la 6.2.

In comparație cu metodele aplicate pe sit, biodegradarea in situ prezintă ca avantaj major posibilitatea decontaminării simultane a zonei nesaturate și a zonei saturate, în condițiile unor costuri reduse.

5.6.4. Bioventingul și biospargingul

Asocierea metodelor biologice cu metodele fizice de extracție a poluanților sub acțiunea dinamică a curenților de aer, au dat naștere unor noi metode de biodecontaminare numite bioventing și biosparging (fig. 5.6.15).

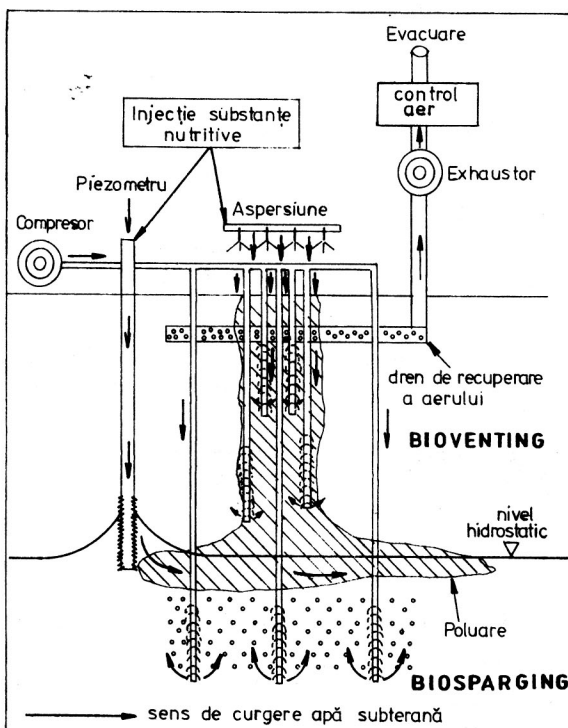


Fig. 5.6.15. Decontaminarea solurilor și apelor subterane prin bioventing - biosparging

Aceste metode se aplică in situ. Prin aerarea forţată a mediului contaminat se asigură atât mobilizarea poluanţilor volatili,cât şi stimularea proceselor de biodegradare, pe baza dezvoltării biomasei din subsol.

Reechilibrarea raportului carbon - azot - fosfor în mediul contaminat se realizează printr-un aport adecvat de substanţe nutritive. Acestea se dozează în apă, fiind apoi administrate prin aspersiune (la suprafaţa solului) sau prin injecţie în foraje practicate în amonte de zona contaminată.

In figura prezentată, se redă sugestiv principiul metodelor bioventing şi biosparging, într-o aplicaţie destinată decontaminării simulate a zonei nesaturate şi a zonei saturate. Biospargingul se realizează prin injecţie de aer în sânul zonei contaminate, utilizând o reţea de foraje speciale. Aerul injectat vaporizează poluanţii dizolvanţi în apă sau reţinuţi de capilaritatea porilor, mobilizându-i spre suprafaţă. In drumul lor ascendent, poluanţii fin dispersaţi sunt degradaţi de biomasa stimulată prin aerare şi prin aport de nutrimente.

Bioventingul constă în extracţia sub vid a poluanţilor volatili, prin crearea unui curent de aer ce favorizează biodegradarea. Recuperarea gazelor din mediul subteran este posibilă cu ajutorul unui dren amplasat aproape de suprafaţă şi racordat la un ventilator. Debitul de injecţie/extracţie este menţinut la cote scăzute, astfel încât să fie îndeplinite condiţiile necesare biodegradării poluanţilor. Aplicarea în condiţii bune a acestei metode permite diminuarea sau chiar suprimarea efortului de tratare ulterioară a efluenţilor gazoşi extraşi din sol. In toate situaţiile,se impune un control permanent al gazelor evacuate în atmosferă.

Spre deosebire de instalaţiile clasice de venting-sparging, instalaţiile de bioventing-biosparging sunt dimensionate la capacităţi mult mai mici de aspiraţie. Faptul se datorează, pe de o parte, condiţiei de menţinere a poluantului un timp mai îndelungat în zona de biodegradare, iar pe de altă parte, reducerii ponderii operaţiilor fizice în procesul de decontaminare.

In prezent, bioventingul şi biospargingul se utilizează pe scară largă la decontaminarea solurilor şi apelor subterane poluate cu hidrocarburi petroliere. In SUA, de exemplu, bioventingul este în mod curent utilizat la decontaminarea terenurilor aferente aviaţiei militare şi depozitelor de carburanţi pentru armată. Randamentele de degradare a poluanţilor prin această metodă depăşesc 90 %, valori corespunzătoare unor durate de decontaminare de doar câteva săptămâni.

5.6.5. Biolixivierea

Biolixivierea,sau leşierea bacteriană, constă în extracţia prin solubilizare cu ajutorul bacteriilor, a elementelor metalice din solul contaminat. Spre deosebire de metodele de biodegradare prezentate anterior, biolixivierea nu conduce la distrugerea poluanţilor, ci doar favorizează separarea acestora de mediul contaminat.

Practicată de romani încă din antichitate pentru extracţia metalelor din minerale, biolixivierea a cunoscut în epoca modernă o nouă dezvoltare, care include şi depoluarea solurilor contaminate cu metale grele. Biolixivierea poate fi aplicată ca metodă singulară de decontaminare,sau în asociere cu metodele de solubilizare chimică.

Principiul metodei se bazează pe acţiunea unor bacterii prezente în apele de mină, care au proprietatea de a oxida metalele, aducându-le la forme uşor solubile. Astfel, aceste bacterii pot oxida uraniul la forma hexavalentă, ionul feros la ion feric şi sulfurile la sulfaţi. In condiţii adecvate, ele oxidează sulfurile fierului prezente în sol şi formează o soluţie apoasă de sulfat feric,care se stabilizează prin tamponare la valori ale pH-ului de cca.2. La rândul lor, soluţiile acide de sulfat feric constituie un agent de leşiere deosebit de eficient pentru mineralele care conţin metale într-o formă inferioară de valenţă, de exemplu, sulfurile de cupru şi uraniul tetravalent.

Ionii feroşi care rezultă în urma leşierii sunt reoxidaţi la formă ferică de către bacterii. Cele mai cunoscute dintre acestea sunt: Thiobacillus ferrooxidans, Thiobacillus thiooxidans, Ferroobacillus ferrooxidans, foarte asemănătoare una cu alta. Ele se adaptează relativ uşor mediului, putând rezista în condiţiile unor concentraţii foarte ridicate de ioni metalici.

Aplicaţii ale biolixivierii solurilor poluate sunt cunoscute atât pe sit (biolixivierea în vrac şi în reactoare), cât şi in situ. Dintre toate variantele aplicative, biolixivierea în vrac (fig. 5.6.16) cunoaşte în prezent cea mai importantă dezvoltare. Ea include, ca operaţii pregătitoare, excavarea solului poluat, mărunţirea, umectarea şi depunerea acestuia în grămadă pe o suprafaţă impermeabilă. Suşele de bacterii de tipul celor menţionate mai sus sunt izolate din apele de mină şi dezvoltate în medii de cultură pentru înmulţire. In continuare, bacteriile pregătite se amestecă cu apa, formând o soluţie biolixiviantă cu care se stropeşte grămada de sol poluat.

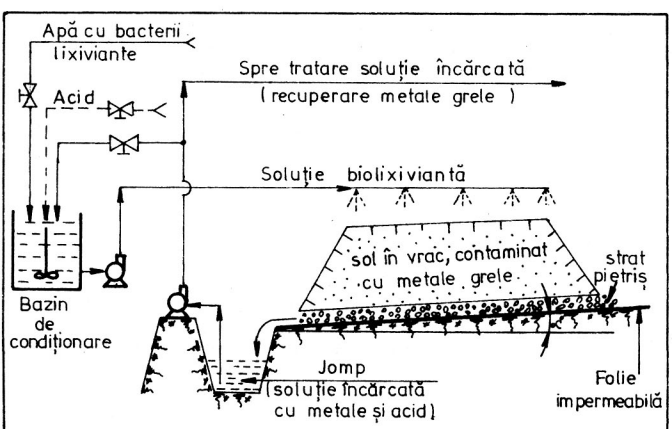


Fig. 5.6.16. Biolixivierea în vrac - schemă de principiu

Dezvoltarea bacteriană este favorizată prin dispersia soluției care se oxigenează în contact cu aerul. Avansând gravitațional în grămada de sol poluat, soluția bacteriană se încarcă, în urma lixivierii bacteriene, cu metale și acizi. Ea este colectată în bazine de recuperare situate sub baza grămezii. Funcție de concentrația în metale și acizi, soluția colectată poate fi pompată la o instalație de recuperare a metalelor (prin cementare cu fier, prin extracție cu solvenți, urmată de electroliză, prin fixare pe rășini schimbătoare de ioni, etc.) sau poate fi recircuitată ca soluție de stropire, după o reajustare a concentrației de bacterii și acid.

La aplicarea metodelor de biolixiviere trebuie să se țină cont de câteva elemente cheie pentru asigurarea succesului, și anume:

⇒ După excavare, solul poluat se depune pe o suprafață nivelată în pantă, acoperită cu o folie de policlorură de vinil, peste care se așează un strat protector de pietriș;

⇒ Grămada de sol poluat nu trebuie tasată; ea va avea o înălțime de câțiva metri, în cazul solurilor argiloase prin care soluția percolează greu, sau de 10÷20 m, în cazul unor soluri permeabile, prin care soluția circulă cu ușurință. Lungimea grămezii poate atinge 150 m;

⇒ Rețeaua de stropire cu soluție biolixiviantă se realizează din tuburi perforate de PVC, care pot fi mutate dintr-un loc în altul pe suprafața grămezii de sol poluat. Debitul soluției biolixiviante poate varia în intervalul 1÷25 $l/h \cdot m^2$, funcție de proprietățile solului contaminat.

⇒ Instalațiile și traseele de vehiculare a soluției recuperate vor fi protejate anticorosiv.

Un exemplu de experimentare cu succes a biolixivierii este dat de Organizația de Cercetare Științifică a Olandei, al cărei laborator de mediu a dezvoltat o metodă eficientă de eliminare a mai multor metale din soluri și din deșeuri solide [37]. Utilizând culturi mixte de Thiobacillus ferrooxidans, cercetătorii olandezi au obținut randamente de depoluare de peste 98 %. Deși în cazul cromului și plumbului, randamentele de depoluare au fost cu ceva mai reduse, concentrațiile finale de metale în solul decontaminat au răspuns exigențelor cuprinse în normele olandeze de calitate a solului.

In concluzie, se poate afirma că biolixivierea este o metodă simplă, eficientă și ieftină, dar dezavantajoasă din punct de vedere a duratei procesului de decontaminare.

5.6.6. Bioacumularea

Termenul general de bioacumulare regrupează mecanisme diverse (asimilarea sau absorbția unor particule, transportul activ de ioni, complexarea, adsorbția, precipitarea...), asociate acumulării poluanților de către microorganisme și plante. Principalii poluanți care se pretează la decontaminare prin bioacumulare sunt metalele grele. Acestea nu sunt distruse prin bioacumulare, ci doar concentrate, în vederea unei distrugeri ulterioare prin alte metode. In mod simplificativ, bioacumularea se prezintă sub două forme distincte: bioacumularea pasivă, reprezentată prin bioadsorbție sau biofixare, și bioacumularea activă, care se bazează pe absorbția poluanților de către microorganisme sau plante.

Bioacumularea pasivă se defineşte prin fixarea elementelor poluatoare la suprafaţa anumitor microorganisme sau plante. Această suprafaţă - suport are în mod natural o structură adsorbantă pentru unele metale grele şi pentru unele elemente radioactive. La realizarea bioacumulării pasive pot participa atât microorganismele vii cât şi cele moarte. Anumite microorganisme, cum sunt: Rhizopus, Mucor, Aspergillus şi Penicillium pot fixa pe suprafaţa lor exterioară metale grele, precum şi uraniul. Ele prezintă la nivelul pereţilor exteriori, zone de electricitate negativă care atrag, adsorb sau complexează ionii metalici pozitivi aflaţi în soluţie apoasă. Aceste microorganisme se găsesc în subprodusele de fermentaţie ale industriei agroalimentare, de exemplu în deşeurile rezultate în urma fabricării brânzeturilor. Alături de acestea, bacteriile sulforeducătoare produc hidrogen sulfurat, care determină o precipitare a ionilor metalici pe suprafaţa exterioară a microorganismelor.

Decontaminarea prin bioacumulare pasivă a unei ape poluate cu metale grele, presupune filtrarea acesteia prin biomasa formată din microorganismele amintite. După saturarea biomasei, există mai multe soluţii pentru imobilizarea, distrugerea sau valorificarea metalelor reţinute în timpul procedeului de decontaminare:

- incinerarea, urmată de inertarea sau depozitarea controlată a cenuşii;
- compactarea, inertarea şi stocarea controlată;
- recuperarea metalelor prin procedee fizico-chimice de tipul electrolizei.

Bioacumularea activă constă în asimilarea poluanţilor de către celulele microorganismelor şi plantelor. Se poate vorbi de bioacumulare activă atunci când concentraţia poluanţilor în interiorul celulelor vii este mai mare decât concentraţia poluanţilor în exteriorul celulelor vii. Unele alge unicelulare, bacterii, levuri şi mucegaiuri sunt capabile să concentreze activ în celulele lor fierul, zincul, cadmiul, magneziul etc. In prezent, instalaţiile industriale de decontaminare bazate pe acest procedeu, utilizează mucegaiurile pentru acumularea activă a metalelor din solurile şi apele poluate. Celelalte microorganisme sunt experimentate deocamdată numai în fază laborator [37].

Bioacumularea activă a metalelor grele de către plante a fost experimentată în Europa de către societatea Ernst. Creşterea anumitor plante pe soluri contaminate cu metale grele, s-a soldat în final cu adaptarea acestora la condiţiile de poluare şi cu asimilarea în organismul vegetal a elementelor toxice. Este adevărat că nu toate speciile de plante sunt rezistente la acţiunea poluanţilor, aşa cum nu toate plantele sunt capabile să asimileze elemente toxice. Aptitudini deosebite pentru bioacumularea activă a metalelor grele au dovedit speciile Thlaspi coerulescens pentru zinc, cadmiu şi cupru, şi Alyssum pentru nichel. Aceste specii pot concentra peste 1000 mg ioni de metal pe kg de materie uscată. Cercetări biologice intense se desfăşoară în prezent pentru transferul genelor rezistente, de la plantele capabile să asimileze poluanţii, la plantele cu capacitate mare de producţie. Se speră prin aceasta, creşterea eficienţei şi diminuarea duratei procesului de decontaminare a solurilor cu ajutorul plantelor.

Aplicarea efectivă a bioacumulării active a poluanţilor cu ajutorul plantelor implică dificultăţi importante legate de operaţiile necesare anihilării poluanţilor concentraţi în plante. In primul rând, se impune cu strictеţe ca aceste plante să nu fie consumate de către om sau animale. Se evită astfel, îmbolnăvirile

grave generate de transferul poluantului dintr-un organism vegetal într-un organism animal. Plantele în care s-a concentrat poluantul trebuie mai întâi să fie recoltate, iar apoi incinerate sau depozitate în condiții de siguranță. Aceste ultime operații, la care se adaugă durata lungă a procesului de decontaminare, reprezintă inconveniente majore, care descurajază aplicarea pe scară largă a metodei de depoluare cu ajutorul plantelor.

5.6.7. Metoda zonelor umede

Metoda zonelor umede se sprijină pe elemente curative care includ în principal, biodegradarea și bioacumularea poluanților prezenți în apele menajere uzate sau în apele contaminate cu metale grele și suspensii minerale (apele de mină).

Metoda presupune amenajarea, în aval de sursele de poluare, a unor întinderi mlăștinoase, care sunt străbătute de apele poluate. La trecerea apelor de mină prin zona mlăștinoasă, metalele grele sunt imobilizate de vegetația specifică mlaștinei (floră bacteriană, alge, trestii și plante superioare) iar aciditatea mediului acvatic este redusă considerabil. In cazul apelor menajere uzate, traversarea mlaștinei determină biodegradarea substanțelor organice sub acțiunea microorganismelor, precum și denitrificarea apei.

Acest procedeu este valabil și pentru apele uzate provenite de la tratarea lemnului cu produse organice. In general, după traversarea mlaștinei, apele sunt eliberate aproape integral de poluanți, putând fi deversate în rețeaua hidrologică a zonei, fără a risca o contaminare a acesteia.

Figura 5.6.17 redă schema de principiu a decontaminării apelor uzate prin metoda zonelor umede [25].

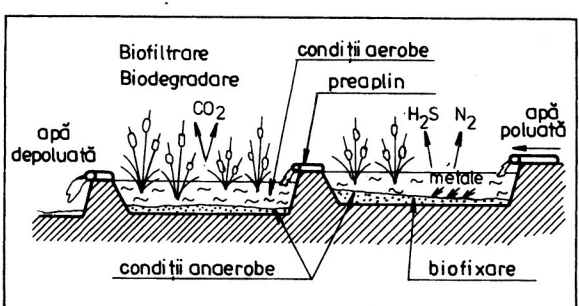


Fig. 5.6.17. Schema de principiu a metodei zonelor umede [25].

Deși aparent această metodă pare foarte simplă, procesele biologice și fizico-chimice care concură la realizarea ei sunt deosebit de complexe. Pentru

explicarea mecanismului depoluării prin metoda zonelor umede, pornim de la câteva caracteristici ale apelor uzate supuse decontaminării. Astfel, se ştie că în general, apele de mină sunt foarte acide şi abundent încărcate cu metale ce rezultă în urma reacţiilor de oxidare a unor minerale sulfurice, în special a piritei. Prin urmare, metalele sunt prezente în efluenţi sub formă ionică, iar sulful sub formă de sulfaţi, ambele forme fiind solubile în apă.

Odată deversaţi în mlaştină, efluenţii sunt reţinuţi în acest loc un timp mai îndelungat, proporţional cu volumul mlaştinei. Condiţiile anaerobe din mlaştină favorizează reducerea compuşilor ajunşi în stare solubilă prin oxidare. In aceste condiţii, metalele precipită sub formă sulfurată, ca urmare a acţiunii catalitice a bacteriilor sulforeducătoare.

Imobilizate sub formă sulfurată, metalele pot rămâne la locul formării fără să afecteze negativ calitatea apei, cel puţin atâta timp cât condiţiile rămân neschimbate. Activitatea bacteriană provoacă şi degajarea în atmosferă a hidrogenului sulfurat, fapt ce determină creşteri importante ale pH-ului (de la 2 la 5). Chiar dacă activitatea bacteriilor sulforeducătoare este predominantă pentru epurarea apelor de mină, o multitudine de alte fenomene participă la reţinerea elementelor poluatoare. Dintre acestea, pot fi amintite:

⇒ bioacumularea pasivă a ionilor metalici pe alge şi pe plantele superioare;

⇒ bioacumularea activă a metalelor prin asimilarea acestora de către microorganisme şi vegetale;

⇒ sedimentarea particulelor minerale fine, aflate în suspensie în apa din alimentarea mlaştinii;

⇒ filtrarea apei de către microorganisme, plante, turbă şi resturi de lemn;

⇒ biodegradarea aerobă a eventualilor compuşi organici prezenţi în apa uzată.

Proiectarea unui sistem adecvat de epurare a apelor uzate, bazat pe metoda zonelor umede, se face prin dimensionarea următorilor parametri principali:

- suprafaţa şi adâncimea "zonei umede";
- numărul "bazinelor" înseriate;
- cantitatea de specii vegetale necesare;
- timpul de rezidenţă a apei poluate în zona umedă.

Valorile acestor parametri depind în mod evident de debitul şi caracteristicile apei poluate, precum şi de concentraţia maximă în poluanţi impusă apei la evacuarea în emisar.

Un exemplu tipic de aplicare a metodei zonelor umede, pentru decontaminarea apelor de mină, este districtul minier Tennessee, unde apele provenite din minele de cărbuni sunt deversate în zonele mlăştinoase situate în aval de exploatările miniere. Suprafaţa zonelor umede dispuse în serie are o extindere mare, în schimb, adâncimea lor este de numai 0.5 m. Vegetaţia abundentă din aceste mlaştini, la care se alătură colonii incomensurabile de microorganisme, permit reţinerea din apele uzate a unor mari cantităţi de fier, mangan şi sulf.

Un alt exemplu de aplicare a metodei zonelor umede, de această dată pentru epurarea apelor menajere uzate, este localitatea Tau din Franţa. Înainte de a fi deversate într-un heleşteu, apele urbane traversează o serie de lagune, în care

poluanţii organici sunt biodegradaţi, iar apa este regenerată în mod progresiv.

Biodecontaminarea apelor uzate prin metoda zonelor umede este simplă şi puţin costisitoare în exploatare. Ea necesită suprafeţe extinse de teren şi se bazează pe un echilibru biologic care poate deveni fragil în timp.

Examinând retrospectiv metodele de decontaminare biologică a solurilor şi a apelor subterane, putem rezuma principalele avantaje oferite de acestea:

✓ Biotehnologiile sunt în general cele mai rentabile metodede decontaminare, cu cel mai ridicat raport valoric calitate/cost;

✓ Biodegradarea asigură o depoluare reală, prin transformarea poluanţilor în bioxid de carbon şi apă, fără a se apela la transferul poluanţilor;

✓ Tratarea biologică este completă; ea se extinde la toate componentele mediului (sol, apă, aer) şi poate fi aplicată in situ, pe sit şi în afara sitului;

✓ Impactul biodecontaminării mediului asupra opiniei publice este pozitiv.

Un studiu obiectiv al metodelor biologice de decontaminare a solurilor şi a apelor subterane, nu poate ignora limitele acestor metode, care pot fi sintetizate astfel:

♦ Metodele de biodegradare nu pot fi aplicate decât în cazul poluanţilor biodegradabili;

♦ Dacă sunt aplicate "in situ", metodele de biodegradare impun ca permeabilitatea subsolului să fie mai mare de 10^{-6} m/s;

♦ Dacă poluarea este formată dintr-un amestec de poluanţi, biodegradarea poate fi inhibată de anumite produse care devin toxice pentru microorganisme;

♦ Uneori, transformarea biologică a poluanţilor poate da naştere unor metaboliţi la fel de toxici sau chiar mai toxici decât poluanţii iniţiali;

♦ Durata procesului de biodegradare a poluanţilor este destul de lungă, atingând câteva luni în cazul aplicaţiilor in situ şi pe sit.

BIBLIOGRAFIE

1. Antoine, G., Pellet, P., Roche, E., Cuisson, J., Modola, R., Eberentz, P., Beguin, D. - Sinistre de Chavanay. Les grandes étapes de la décontamination. TSM, no.9, septembre 1993.

2. Avogadro, A., Ragaini, R.C. - Technologies for environmental cleanup: soil and groudwater. Kluwer Academic Publishers, 1992.

3. Barres-Lallemand, A. - Méthodes de dépollution des eaux sonterraines. Manuel et méthodes no.27, Editions BRGM, Orléans, 1995.

4. Barres-Lallemand, A., Roux, J.C. - Guide méthodologique d'établissement des périmetres de protection des captages d'eau sounterraine destinée a la consommation humaine. Manuel et méthodes no.19, Edition BRGM, 1989.

5. Côme, B., Barres-Lallemand, A., Ricour, J., Martin, S. - Applications comparatives de méthodes d'évaluation de risques liés aux sites pollués: premiers enseignements et perspectives. TSM no.9, septembre 1993.

6. Côme, B., Creuse, L. - Analyse multi-critères et hiérarchisation des risques liés aux sites pollués: Résultats d'une étude-pilote. TSM no.4, mai 1995.

7.Costache, Gh., - Exploatarea apelor subterane prin sonde. Editura Tehnică, Bucureşti, 1989.

8. Davidescu, V. - Agrochimia. Manual pentru licee agroindustriale. Editura Ceres, 1989.

9. Dănescu, V., Florea, D., Badea, M., Chiriac, G. - Aspecte privind poluarea unor surse subterane aferente municipiului Bucureşti. Mediul Inconjurător, vol.V. nr.4/1994.

10. Destribats, J.M., Prez, E., Soyez, B. - La dépollution des sols en place, techniques et exemples. Etudes et recherches des laboratoires des ponts et chaussées, série environnement et génie urbain EG 10, 1994.

11. Ducreux, J. - Développement d'une technologie nouvelle pour décontaminer un sous - sol pollué par des hydrocarbures et réduire les risques vis-à-vis d'une ouvrage. Institut français du Pétrole, no.36102, sept.1988.

12. Eickmann, T., Kloke, A. - Nutzungs - und schutzbezogene Orientierungsdaten für (Schad) stoffe in Böden - Das Verband Deutscher Landwirtschaftlichen Untersuchungs - und Forchungsanstallen, VDLUFA, heft, 1991.

13. Fodor, D., Rotunjanu, I. - Hidrogeologie minieră, capitolul IX din Manualul inginerului de mine, vol.I. Editura Tehnică, Bucureşti, 1984.

14. Forstner, U - Contaminated sediments. Lecture Notes in Earth Sciences, Springer - Verlag , 1989.

15. Gergely, A., Bay, E., Dumitrescu, M. - Tratarea apelor reziduale şi recuperarea electroliţilor în galvanotehnică. Editura Tehnică, Bucureşti, 1992.

16. Guillemin, C., Roux, J.C. - Pollution des eaux souterraines en France. Bilan des connaissances, impact et moyens de prévention. Manuel et méthodes no. 23, Edition BRGM, 1992.
17. Gvirtzman, H., Gorelick, S.M. - Using air lift pumping as an in - situ aquifer remediation technique. Wat. Sci. Techn. 27, no. 7-8, 1993.
18. Hankel, D., Rosenstock, F., Biehler, G. - Die Wirkung der Attrition im. LURGI - DECONTERRA - Bodenaufbereitungs - verfahren. Aufbereitungs - Technik 33 no. 5, 1992.
19. Hoffman, F. - A strategy for improving pump and treat ground water remediation. Technologies for Environmental cleanup: soil and groundwater, Eurocourses vol. 1 - Edit. Avogadro et Ragaini, 1993.
20. Hura, C. - Utilizarea pesticidelor şi consecinţele folosirii lor asupra sănătăţii publice. Mediul înconjurător, vol. II, no. 2/1992.
21. Johnson, R. - Enhancing biodegradation with in situ air sparging 2 nd int. Symp. "In situ and on site bioreclamation". San Diego, avril 1993.
22. Kinzelbach et al. - Sanierungswerfaheren für Grundwasserschöden und Altlasten - Anwendbarkeit und Beurteilung DVWK - Deutcher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau, Schriften no. 98, Wirtschafts - und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser, Bonn, 1991.
23. Lapierre, J., Mannschott, C., Sauter, M. - La contamination d'un captage d'eau potable par du tétrachloroéthylène. Courants, no.17, septembre - octobre 1992.
24. Lăcătuşu, R., Ghelase, I. - Asupra abundenţei metalelor grele din sol. Mediul înconjurător, vol. III, no.4/1992.
25. Lecomte, P. - Les sites pollués - traitement des sols et des eaux souterraines. Editions Lavoisier Tec - Doc, 1995.
26. Liégeois, E. - Dépollution des sols, une spécialité de la société ATE. Pétrole informations, décembre 1995.
27. Mansot, J. - Qui risque plus ?. Décision Environnement, no. 17, 1993.
28. Martin, M - Réhabilitation des sites pollués Regard sur quelques politiques étrangères. Environnement et Technique, no. 141, novembre 1994.
29. Mănescu, S., Tănăsescu, Gh., Dumitrache, S., Cucu, M. - Igiena. Editura Medicală, Bucureşti, 1996.
30. Mănescu, S., Manole, C., Diaconescu, M.L. - Chimia sanitară a mediului. Editura Medicală, Bucureşti, 1994.
31. Morgan, J.M. - Horizontal drilling applications of petroleum technologies for environmental porposes. Groundwater monitoring review, summer 1992.
32. Muntean, L. Ştirban, M. - Ecologie, agrosisteme şi protecţia mediului. Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1995.
33. Neag, Gh. - Etude de décontamination d'un sol pollué par des hydrocarbures. Thèse professionnelle CESSEM - Ecole des Mines d'Alès, 1996.
34. Nyer, E.K. - Practical techniques for groundwater and soil remediation. Lewis Publishers. Chelsea Michigan, 1993.
35. Oanea, N., Rogobete, Gh. - Pedologie generală şi ameliorativă. Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1997.
36. Olinescu, R., Greabu, M. - Mecanisme de apărare a organismului împotriva poluării chimice. Editura Tehnică, Bucureşti, 1990.

37. Pelinski, P. - Gestion et traitement des anciens sites industriels pollués. Expérience de la région Nord - Pas de Calais et orientations futures. Thèse professionnelle. École des Mines d'Alès.
38. Pellet, M., Lecomte, P., Carrozo, Ch., Pairet, G. - La réhabilitation par voies biologiques de sites contaminés par des PCB. TSM no.9, septembre 1993.
39. Penmetsa R.K., Grenney, W.J. - Model for technology screenning for hazardous waste site clean - up. Journal of Environmental Engineering no.119, 1993.
40. Poels, C.L.M., Veerkamp, W. - Hazard assessment of chemical contaminants in soil. Toxicology Letters, no. 64/65, 1992.
41. Răuță, C., Cârstea, S. - Prevenirea şi combaterea poluării solului. Editura Ceres, Bucureşti, 1983.
42. Răuță, C., Lăcătuşu, R., Cârstea, S. - Poluarea cu metale grele a solului din România. Mediul Inconjurător, vol. III, no. 4/1992.
43. Răuță, C. - State - of - the - art review on soil conservation monitoring in Romania. Mediul Inconjurător, vol. V., no.2 / 1994.
44. Răuță, C., Cârstea, S. - Starea calităţii solurilor agricole din România la finele anului 1989. Principalele orientări pentru conservarea şi sporirea capacităţii lor productive în condiţiile protecţiei şi ameliorării calităţii mediului înconjurător. Mediul Inconjurător, vol.1, nr.1/1990.
45. Ricour, J., Lecomte, P. - Dépollution des sites: quelles limites ? A quel prix ? L'environnement, vol. 4, no.43/1994.
46. Rojanschi, Vl., Vintilescu, M. - Sistemul naţional de supraveghere a calităţii apelor subterane. Mediului Inconjurător vol. V, no.3/1994.
47. Schmitz - Kohlitz, A. - Les procédés innovants de traitement physico - chimique et biologique des eaux souterraines. Etude théorique. Mémoire Ecole Centrale de Paris, 1993.
48. Schneider, F.U. - Über Grundlagen und Praxis des Bondenwaschens. Aufbereitungs - Technik 33, no.9/1992.
49. Testa, S.M. Paczkowski, M.T., - Volume determination and recoverability of free hydrocarbon. Groundwater monitoring review. Winter 1989.
50. Tourand, E., Vayssade, B., Airault S., Le Cloirec, P. - Méthodologie d'évaluation du risque de contamination des eaux souterraines. Préventique - Sécurité (supplément Sciences et Techniques), no.20/1995.
51. Urllings, L. - In situ cadmium removal - full - scale remedial action of contaminated soil. Communication au Congres international << Hazardous Waste Treatment of Contaminated Soils >>, Cincinnati (Ohio), US EPARREL Ed., février 1990.
52. Vangronsweld, J., Cammaer, C., van Assche, F., Clijsters, H. - Reclamation of a "desert like" site in the northeast of Belgium: evolution of the metal pollution and experiments in situ. Heavy metals in the environment, 1, Farmer. Ed. CEP Consultants, Edinburgh, 1991.
53. Vintilescu, M., Vintilescu, Angela., Mara, S. - Unele aspecte privind evoluţia calităţii apelor subterane freatice din România în perioada 1985-1993. Mediul Inconjurător, vol. V, no.4/1994.
54. Vogel, T.M. - Les traitements biologiques de sols. Communication au Colloque Pollutec << Maladie en sous - sol >>, octobre, 1993.

55. Zarth, M. - System for evaluating alternative techniques for cleaning up contaminated sites in order to drive a remedial action concept. Contaminated Soil '93. Kluwer Academic Publishers, 1993.
56. Zech, A.F. - Dépollution de nappe contaminée par des solvants chlorés. 5-èmes entretiens du centre Jacques Cartier - Institut de l'Environnement International, Montréal, 1992.
57. *** Gestian des sites (potentiellement) pollués. Les outils de cette gestion: le pré-diagnostic; l'étude des sols, l'évaluation simplifiée des risques. Editions BRGM, Orléans, 1995.
58. *** Agriculture, environnement et nucléaire: comment réagir en cas d'accident. Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire, FNSEA-CNIEL, 1994.
59. *** Sites pollués. Editions de l'ADEME, numéro spécial, mars 1994.
60. *** Décontamination des nappes, état de l'art (tome 1, tome 2, tome 3). Agences de l'eau et Ministère de l'Environnement, 1994.
61. *** Handbook of chemistry and physics, 74th Ed. 1993.
62. *** Norme tehnice de protecţie a calităţii solului, 1977.
63. *** Ordinul Ministerului Sănătăţii nr. 981/22.06.1994, pentru aprobarea Normelor de igienă privind mediul de viaţă al populaţiei.
64. *** Hotărârea 101/03.04.1997, pentru aprobarea Normelor speciale privind caracterul şi mărimea zonelor de protecţie sanitară. Monitorul Oficial al României nr. 62, anul IX/10.04.1997.
65. *** Législation communautaire en matière d'environnement (vol. 6 et 7), Bruxelles - Luxembourg, 1992.
66. *** Legea protecţiei mediului nr. 137/1995.
67. *** Ordinul 125/1996, al Ministrului apelor, pădurilor şi protecţiei mediului, pentru aprobarea Procedurii de reglementare a activităţii economice şi sociale cu impact asupra mediului înconjurător.

pro virtute et scientia

ISBN 973-9204-70-8